

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Frankfurt a. M., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, E. WEDEKIND-Hann.-Münden, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 13. Januar 1933

I n h a l t

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigelegt

| | Seite |
|---|-------|
| N. S. KURNAKOW und W. A. NEMILOW-Leningrad: Über Legierungen des Platins mit Kupfer. Mit 9 Figuren im Text. (9. Oktober 1932.) . . . | 1 |
| N. S. KURNAKOW und W. A. NEMILOW-Leningrad: Über Legierungen des Platins mit Nickel. Mit 9 Figuren im Text. (9. Oktober 1932.) . . . | 13 |
| F. SAUERWALD, W. TESKE und G. LEMPERT-Breslau: Über Mehrstoffsysteme mit Eisen. V. Röntgenographische Ergänzungen über die Systeme Cr-C und Fe-Si-P. Mit 2 Figuren im Text. (4. November 1932.) | 21 |
| HERBERT KITTEL und GUSTAV F. HÜTTIG-Prag: Aktive Oxyde. LIX. Die Veränderungen der magnetischen und röntgenspektroskopischen Eigenschaften während des Überganges eines Gemisches von Zinkoxyd und Eisenoxyd in den Spinell. (Mit röntgenspektroskopischen Untersuchungen von Z. HERRMANN.) Mit einer Figur im Text. (12. November 1932.) | 26 |
| WILHEM KLEMM und WILHELM SCHÜTH-Hannover: Magnetochemische Untersuchungen. VIII. Die Konstitution einiger einfacher Kobalt- und Nickelverbindungen, beurteilt auf Grund ihres magnetischen Verhaltens. Mit 6 Figuren im Text. (24. Oktober 1932.) | 33 |
| PERCY LUCOCK ROBINSON und WILLIAM ERRINGTON SCOTT - Newcastle upon Tyne: Das System Phosphor-Selen. Mit 5 Figuren im Text. (Oktober 1932.) | 57 |
| H. MOSER, E. RAUB und E. VINCKE-Schwäbisch-Gmünd: Über das System Gold-Mangan. Mit 7 Figuren im Text. (12. November 1932.) | 67 |
| B. GARRE und F. VOLLMERT-Danzig-Langfuhr: Härtbare Bleilegierungen. Mit 8 Figuren im Text. (24. Oktober 1932.) | 77 |
| ROBERT JUZA und WILHELM BLANKE-Hannover: Tensimetrische Untersuchungen über das Verhalten einiger Kohlen gegenüber Schwefel. Mit 3 Figuren im Text. (12. November 1932.) | 81 |
| H. BJØRN-ANDERSEN-Kopenhagen: Die präparative Trennung des Ceriums von den übrigen Ceriterden (12. November 1932.) | 93 |
| MAX FINK und ULRICH HOFMANN - Aachen und Berlin: Oxydation von Metallen unter dem Einfluß der Reibung. (22. November 1932) . . . | 100 |
| WERNER H. ALBRECHT und EDGAR WEDEKIND - Hannöversch-Münden: Magnetische Untersuchungen an den Oxyden des Chroms. (22. November 1932.) | 105 |

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- E. DITTLER: Zur Frage der Kaolinbildung. (23. Dezember 1932.)
- G. BÖDTKER-NAESS und O. HASSEL: Atomabstände in WERNER'schen Einlagerungsverbindungen. II. Einige Hexammin- und Hexamethylammin-Halogenide von Co (II) und Ni (II) vom Fluorittypus. (24. Dezember 1932.)
- W. MANCHOT und W. PFLAUM: Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge und die Oxydation von Eisen(II)salzen durch Wasserstoffsuperoxyd. (24. Dezember 1932.)
- GORONCY und URBAN: Elektronenröhre als Funkenerzeuger bei der spektrophographischen Analyse kleinster Metallmengen. (25. August 1932.)
- Z. KARAOGLANOW und B. SAGORTSCHEW: Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. XI. (28. Dezember 1932.)
- W. GEILMANN und L. C. HURD: Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. 8. Die maßanalytische Bestimmung der Rheniumoxyde. (28. Dezember 1932.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlags)

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 210, Heft 1

Januar 1933

Über Legierungen des Platins mit Kupfer

Von N. S. KURNAKOW und W. A. NEMILOW¹⁾

Mit 9 Figuren im Text

Die ersten Literaturangaben über Legierungen des Platins mit Kupfer stammen vom Ende des 18. Jahrhunderts.

Im Jahre 1798 weist A. A. MUSSIN-PUSCHKIN²⁾, welcher die Anwendung der Platinlegierungen zur Herstellung von Medaillen studierte, auf eine Legierung aus 1 Teil Platin und 4 Teilen Kupfer hin. Nach den Beobachtungen des Forschers besitzt diese Legierung den Glanz des Stahles, ist an der Luft unveränderlich und genügend schmiedbar für die Herstellung von Medaillen.

Im Jahre 1873 weist HÉLOUIS³⁾, welcher eine Reihe von sich nicht oxydierenden Legierungen von verschiedenen Metallen unter Zugabe von Platin anführt, ebenso auf eine Legierung von Messing mit Nickel unter Zugabe von 5⁰/₀ Platin hin.

Im Jahre 1885 schlugen JOHNSON und MATTHEY⁴⁾ eine Legierung vor, welche aus 16 Teilen Kupfer, 1 Teil Zink und 7 Teilen Platin besteht; diese dem Golde sehr ähnliche Legierung kann zu Schmucksachen verwendet werden, da dieselbe sich, ohne Risse zu geben, zu Platten walzen und zu Draht ziehen läßt.

Die ersten Versuche, eine systematische Untersuchung der Legierungen aus Platin und Kupfer anzustellen, gehören erst dem Jahre 1907 an, als DOERINCKEL⁵⁾ mittels der Methode der thermischen Analyse⁶⁾ und Mikrostruktur eine Untersuchung von Legierungen, welche bis 70 Gew.-% Platin (etwa 43 Atom-%) enthalten, ausführte. Bei der Zusammenstellung der Resultate beider Untersuchungsmethoden fand DOERINCKEL, daß in dem von ihm unter-

¹⁾ Ins Deutsche von E. FRITZMANN übertragen.

²⁾ A. A. MUSSIN-PUSCHKIN, Ann. d. Chem. **28** (1798), 85.

³⁾ HÉLOUIS, Ber. **6** (1873), 42; Journ. Russ. chem. Ges. **5** (1873).

⁴⁾ JOHNSON u. MATTHEY, Chem. Zbl. **1885**, 813.

⁵⁾ FR. DOERINCKEL, Z. anorg. Chem. **54** (1907).

⁶⁾ DOERINCKEL's Daten sind in Fig. 1 angeführt.

suchten Bereiche die Legierungen eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen darstellen.

Im Jahre 1924 untersuchte SEDSTRÖM¹⁾ die thermoelektromotorische Kraft und die elektrische Widerstandsfähigkeit der Platinlegierungen mit Kupfer bei einem Platingehalte bis zu 40 Atom-%. Er gelangte auf Grund der elektrischen Widerstandsfähigkeitskurve zu dem Schlusse, daß in der Reihe fester Lösungen im Bereiche von 10—20 Atom-% Platin die Gegenwart einer Ruptur wahrscheinlich ist.

Im Jahre 1927 haben JOHANSON und LINDE²⁾ eine ausführliche röntgenographische Untersuchung des Systems ausgeführt und zugleich die Daten von SEDSTRÖM über elektrische Widerstandsfähigkeit ergänzt.

Die Forscher haben festgestellt, daß die etwa bei der Schmelztemperatur abgeschreckten Legierungen eine elektrische Widerstandsfähigkeitskurve von einer Bogenform und die ausgeglühten Legierungen eine Kurve mit zwei Minima bei 25 und 50 Atom-% Platin aufweisen.

Durch röntgenographische Analyse ist von den Forschern im Bereiche um 50 Atom-% Platin herum in den ausgeglühten Legierungen die trigonale Phase mit Überstruktur und in den abgeschreckten Legierungen keine Überstruktur festgestellt worden.

Im Bereiche um 25 Atom-% Platin herum wurde bei den ausgeglühten Legierungen eine Überstruktur (kubische mit zentrierten Seitenflächen), bei den abgeschreckten keine Überstruktur festgestellt. Obwohl die Forscher sehr ausführliche Versuchsdaten anführen, ziehen sie aus denselben keine Schlüsse über das Zustandsdiagramm des Systems.

Wir haben eine metallographische Untersuchung des Systems durch die Methoden der thermischen Analyse (Umwandlungen in festem Zustande), des Härtegrades, der Mikrostruktur und des elektrischen Widerstandes ausgeführt.

Als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Legierungen wurde affinisiertes Platin mit einem Gehalte von Beimischungen bis 0,3% und elektrolytisches Kupfer verwendet. Die Darstellung der Legierungen mit einem Platingehalte bis zu 60 Atom-% (etwa 82 Gew.-%)

¹⁾ E. SEDSTRÖM, Einige physikalische Eigenschaften metallischer Mischkristalle. Dissert., Stockholm 1924.

²⁾ JOHANSON u. LINDE, Ann. Phys. 82 (1927), 449.

wurde im Kryptolofen ausgeführt, und die Legierungen mit größerem Platingehalte wurden im elektrischen Hochfrequenzofen¹⁾ dargestellt. Die Darstellung der Legierungen wie im Kryptolofen so auch im Hochfrequenzofen wurde in Morganittiegeln ausgeführt, wobei im Kryptolofen der Morganittiegel in einen als Futteral dienenden Graphittiegel versetzt wurde; zur Vermeidung einer Kohlenstoffbereicherung des Metalls wurde der Zwischenraum zwischen den Tiegeln mit gestoßenem Magnesit angefüllt.

Alle Legierungen wurden analysiert, wobei der Platingehalt bestimmt wurde. Das Gewicht der Legierungen für das Studium des Härtegrades und der Mikrostruktur machte etwa 20 g aus; für die thermische Analyse wurde eine Reihe von Legierungen mit einem Gewichte von je 50—75 g dargestellt.

1. Die thermische Analyse

Die Schmelzkurve der Legierungen Kupfer-Platin ist durch DOERINCKEL im Jahre 1907 im Bereiche der der Messung zugänglichen Temperaturen in den Grenzen von 0—70 Gew.-% Platin (43 Atom-%) (Fig. 1, Kurve *AB*) untersucht worden. Aber die von DOERINCKEL ausgesprochene Vermutung der Anwesenheit einer kontinuierlichen Reihe von festen Lösungen im System hat sich bei der vorläufigen Untersuchung der Mikrostruktur und des Härtegrades der bei t^0 von etwa 600° ausgeglühten Legierungen nicht bestätigt. An der Härtegradkurve im Bereiche von 25 Atom-% Platin wurde ein Knick der Kurve beobachtet, im Bereiche von etwa 50 Atom-% Platin erwies sich ein deutlich ausgeprägtes Minimum. Die Mikrostruktur der Legierungen im Bereiche von etwa 50 Atom-% Platin veranlaßte, die Gegenwart einer Umwandlung in festem Zustande anzunehmen. Die Legierungen dieser beiden Bereiche wurden der thermischen Analyse in festem Zustande unterworfen.

Das Studium der Abkühlungskurve wurde mit Hilfe des Platin-Platinrhodium-Thermoelements ausgeführt, wobei die automatische Aufzeichnung der Abkühlungskurve mit Hilfe des Registrierungs-pyrometers von N. S. KURNAKOW²⁾ stattfand.

Die Registrierung der Abkühlungskurven der Legierungen mit einem Platingehalt von 20—25 Atom-% Platin ergab keine positiven

¹⁾ Hergestellt vom Schwachstromwerketrust in Leningrad.

²⁾ N. S. KURNAKOW, Z. anorg. Chem. **42** (1904), 184; Journ. Russ. chem. Ges. **36** (1904), 841.

Resultate, auf den Abkühlungskurven wurden keine Aufhaltspunkte in festem Zustande beobachtet.

Die Abkühlungskurven der Legierungen mit einem Plattingehalte von 40—60 Atom-% ergaben einen Hinweis auf eine Umwandlung

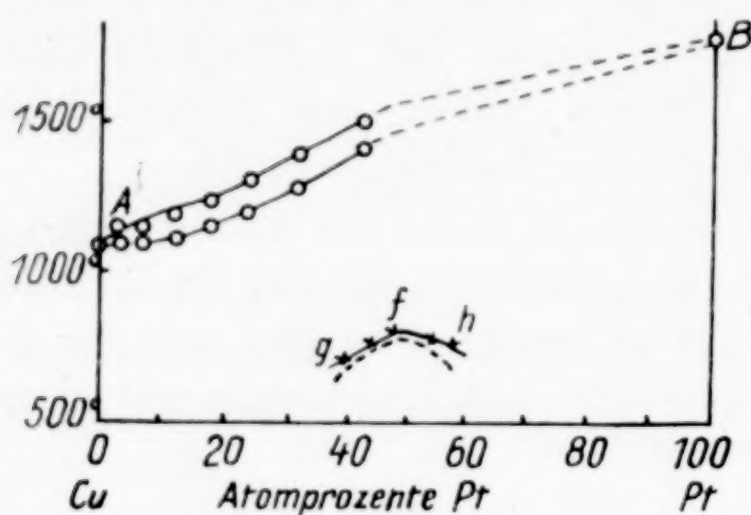


Fig. 1. o—o—o DOERINCKEL
x—x—x KURNAKOW und NEMILOW

bei der Temperatur von 700—800°, wobei für die Legierung mit einem Plattingehalte von 50 Atom-% diese Umwandlung am stärksten ausgeprägt war.

In Tabelle 1 und im Diagramm Fig. 1 (Kurve g f h) sind die Untersuchungsergebnisse angeführt.

Tabelle 1

| Plattingehalt | | Die Temperatur d. Umwandlungs- anfanges in festem Zustande (°C) |
|---------------|--------|--|
| Atom-% | Gew.-% | |
| 39,51 | 66,73 | 711 |
| 43,46 | 70,24 | 760 |
| 48,45 | 74,27 | 807,5 |
| 54,23 | 78,44 | 803,5 |
| 58,16 | 81,02 | 787 |

2. Härte

Nach geeignetem Schleifen mit Feile und Schmirgelpapier von niedrigen Nummern wurden die Legierungen einer Prüfung auf Härte mit der Kugelprobe nach BRINELL unterworfen.

Als Apparat zur Härtebestimmung diente die GAGARN'sche Presse.

Die Härtegradzahlen wurden nach der Formel berechnet:

$$H = \frac{P}{S} = \frac{P}{\frac{\pi D}{2} (D - \sqrt{D^2 - d^2})} \text{ kg/mm}^2,$$

wo P die Belastung in Kilogramm = 200 kg, S die Fläche des Abdruckes in Quadratmillimeter, D den Durchmesser der Kugel = 10 mm, d den Durchmesser des Abdruckes in Millimetern bedeutet.

Tabelle 2

| Atom-% Pt | Gew.-% Pt | Härte nach BRINELL | | Atom-% Pt | Gew.-% Pt | Härte nach BRINELL | |
|--------------|--------------|--------------------------|------------------------|--------------|--------------|--------------------------|------------------------|
| | | Ausgeglühte Legierung | Abgeschr. Legierung | | | Ausgeglühte Legierung | Abgeschr. Legierung |
| 1,14 | 3,41 | 29,53 | 31,81 | 41,88 | 68,87 | 118,77 | 82,78 |
| 3,09 | 8,93 | 34,09 | 35,77 | 46,42 | 72,68 | 100,20 | 93,48 |
| 11,26 | 28,04 | 47,78 | 44,74 | 50,86 | 76,07 | 92,80 | 99,47 |
| 20,91 | 44,81 | 53,32 | 55,55 | 60,41 | 82,41 | 101,21 | 93,62 |
| 22,04 | 46,47 | 50,67 | 61,01 | 66,52 | 85,92 | 88,42 | 94,45 |
| 25,83 | 51,67 | 49,70 | 65,30 | 73,10 | 89,30 | 76,80 | 82,78 |
| 31,30 | 58,32 | 71,61 | 68,64 | 81,58 | 93,15 | 72,84 | 80,18 |

Die Härtekurven der gegossenen (unausgeglühten) Legierungen werden nicht angeführt, weil die verhältnismäßig schnelle Abkühlung der festen Lösung keine Ausgleichung der Konzentration wie auch Beendigung der bei verhältnismäßig hohen Temperaturen stattfindenden Umwandlungen ermöglicht, außerdem ruft das Schleifen einen Beschlag der Oberfläche hervor, welcher den wirklichen Wert des Härtegrades entstellt.

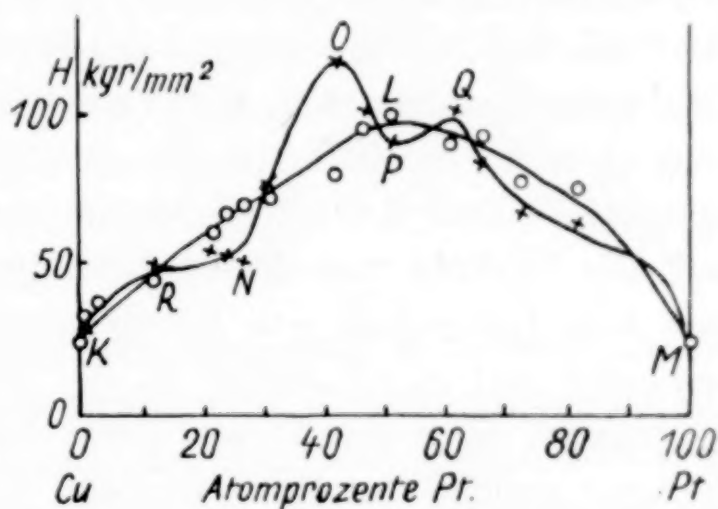


Fig. 2. ○—○—○ Abgeschreckte Legierungen
x—x—x Geglühte Legierungen

Alle vorher geschliffenen Legierungen wurden einem Ausglühen im HERAEUS'schen elektrischen Ofen bei Temperaturen, die etwas niedriger als die Zerfallstemperatur der festen Lösung (Fig. 1, Linien *g f h*) waren, unterworfen.

Die Legierungen mit einem Plattingehalte bis zu 40 Atom-% (etwa 65 Gew.-%) wurden bei 650°, die übrigen bei 700—750° ausgeglüht.

Nachdem die Legierungen bei den genannten Temperaturen 6—8 Tage ausgehalten hatten, wurde der Ofen langsam abgekühlt und die Härtegradbestimmung ausgeführt. Danach wurden alle Legierungen einer Abschreckung unterworfen bei Temperaturen, welche oberhalb der Umwandlungskurve liegen, und es wurde von neuem eine Härtegradbestimmung angestellt. Die Legierungen mit einem Plattingehalte bis zu 40 Atom-% wurden bei t° von etwa 800°, die übrigen bei t° von etwa 900° abgeschreckt.

Die Legierung wurde auf 30—40 Minuten in den bereits bis zur geeigneten Temperatur erhitzten Heraeusofen versetzt, worauf dieselbe schnell in kaltes Wasser geworfen wurde.

Die Legierungen wurden vor dem Ausglühen und Abschrecken einer Schleifoperation unterworfen, um die Oberfläche derselben keinem Beschlage auszusetzen und den wirklichen Wert des Härtegrades nicht zu entstellen. Die Ergebnisse der Härtegradbestimmung der ausgeglühten und abgeschreckten Legierungen sind in Tabelle 2 und im Diagramm Fig. 2 wiedergegeben.

Das Härtegraddiagramm der abgeschreckten Legierungen *KLM* weist auf die Gegenwart einer kontinuierlichen Reihe von festen Lösungen des Platins mit Kupfer. Das Härtegraddiagramm der ausgeglühten Legierungen *KRNOPQM* ist von komplizierterer Gestalt. Im Teile *KR* fällt dieselbe mit der Härtegradkurve der abgeschreckten Legierungen zusammen; der Teil *NOPQM* besitzt zwei Maxima *O* und *Q* und ein Minimum *P*, welches der Verbindung PtCu entspricht, die bei t^0 805^0 gebildet wird; die Maxima *O* und *Q* weisen auf die Bildung von festen Lösungen durch die Verbindung PtCu mit dem Überschuß von Komponenten. Das Minimum in *N* weist entweder auf einen Bruch in der Kontinuitätlichkeit oder auf die Gegenwart einer chemischen Verbindung. Zugunsten der ersten Vermutung spricht der Umstand, daß die Gegenwart einer chemischen Verbindung in diesem Teile des Diagramms durch Anwendung anderer Untersuchungsmethoden nicht bestätigt wird.

Die Härtegradkurve der ausgeglühten Legierungen des Systems Platin-Kupfer erinnert sehr an die Härtekurven der ausgeglühten Legierungen in den Systemen Kupfer-Gold¹⁾ und Platin-Eisen.²⁾

3. Mikrostruktur

Das Studium der Mikrostruktur der Legierungen wurde an den Mustern ausgeführt, welche zur Bestimmung der Härte benutzt worden waren. Als Ätzmittel diente verdünntes Königswasser.

Die Struktur der ausgeglühten Legierungen mit einem Platingehalte bis zu 35 Atom-% erscheint vollständig homogen und weist auf die Gegenwart einer Reihe von festen Lösungen in diesem Bereiche hin. Die Legierungen, welche gegen 25 Atom-% Platin ent-

¹⁾ N. KURNAKOW, S. ZEMZUSCHNY u. M. SASSEDATELEW, Ber. Petersburger Polytechn. Inst. **22** (1914), 485.

²⁾ W. NEMILOW, Ber. des Platininst. **7** (1929), 1; Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 49.

halten, erscheinen ebenfalls vollständig homogen: in denselben kommen nicht die geringsten Anzeichen eines Zerfalls von festen Lösungen vor. In den ausgeglühten Legierungen, welche gegen 40 Atom-% Platin enthalten, ist deutlich eine nadelartige Struktur zu unterscheiden, welche noch deutlicher in Legierungen mit einem Platingehalte von etwa 50 Atom-% ausgeprägt ist.

Bei weiterem Ansteigen des Platingehaltes wird diese nadelartige Struktur immer weniger wahrnehmbar und verschwindet fast bei 60 Atom-%. Die Struktur der ausgeglühten Legierungen mit einem Platingehalte von über 60 Atom-% erweist sich als charakteristisch für feste Lösungen.

Die Mikrostruktur der gegossenen (unausgeglühten) Legierungen erinnert an die Struktur nach dem Ausglühen, obgleich die nadelartige Struktur des Bereiches von 50—60 Atom-% Platin in denselben weniger deutlich als bei den ausgeglühten ausgeprägt ist. Alle abgeschreckten Legierungen erscheinen vollständig homogen, was die Gegenwart einer kontinuierlichen Reihe von festen Lösungen bei hohen Temperaturen bestätigt.

Die Mikrostruktur der ausgeglühten Legierung mit einem Platingehalte von 41,88 Atom-% (Mikroaufnahme Fig. 3) weist auf den Zerfall der festen Lösung hin: es wird eine deutliche nadelartige Struktur beobachtet. Dieselbe Legierung, oberhalb der Umwandlungslinie (Fig. 1) abgeschreckt, stellt eine homogene feste Lösung dar (Mikroaufnahme Fig. 4). Besonders scharf wird ein Zerfall der festen Lösung bei der Legierung beobachtet, welche der chemischen Verbindung PtCu entspricht. Auf der Mikroaufnahme Fig. 5 der Legierung mit 50,86 Atom-% Platin sind deutlich gut kristallisierte Zwillingskristalle der Verbindung PtCu zu sehen. Dieselbe Legierung, bei über 800° abgeschreckt, besitzt charakteristische polygonale Struktur einer festen Lösung (Mikroaufnahme Fig. 6). Bei weiterem Ansteigen des Platingehaltes sind die Zwillingsgebilde bei den ausgeglühten Legierungen nicht so scharf ausgedrückt. Beim Ausglühen der Legierung mit einem Platingehalte von 60,41 Atom-% (Mikroaufnahme Fig. 7) ist ein Zerfall der festen Lösung wenig wahrnehmbar; beim Vergleich der Struktur der ausgeglühten Legierung mit der der abgeschreckten (Mikroaufnahme Fig. 8) sind bei der ersten an der Grenze der Körner Zerfallprodukte wahrnehmbar. Bei einem Gehalt von über 60 Atom-% Platin verändert das Ausglühen die Struktur der abgeschreckten Legierungen nicht.

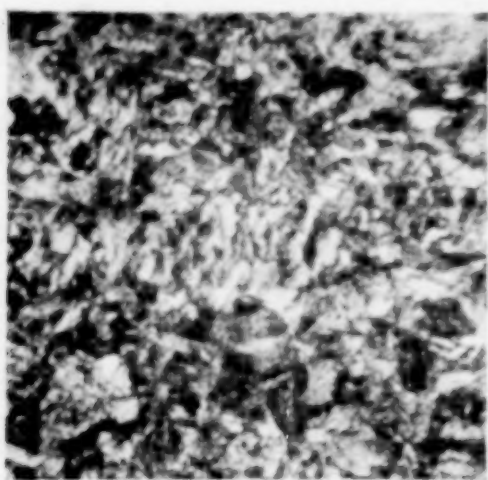


Fig. 3. 41,88% Pt. Geglüht

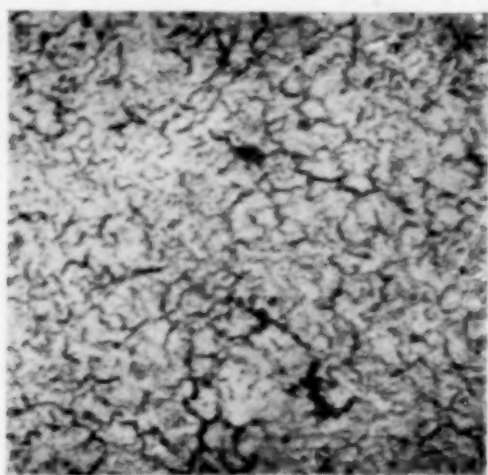


Fig. 4. 41,88% Pt. Abgeschreckt

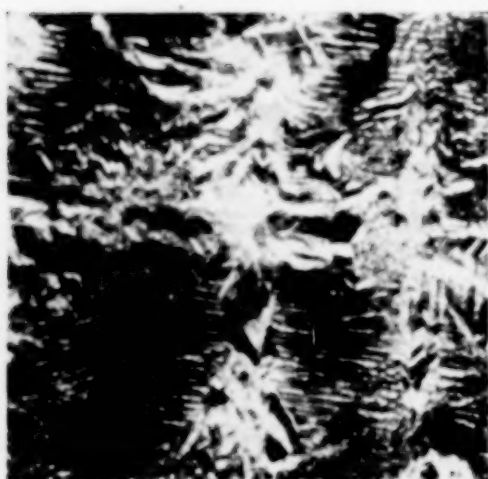


Fig. 5. 50,86% Pt. Geglüht

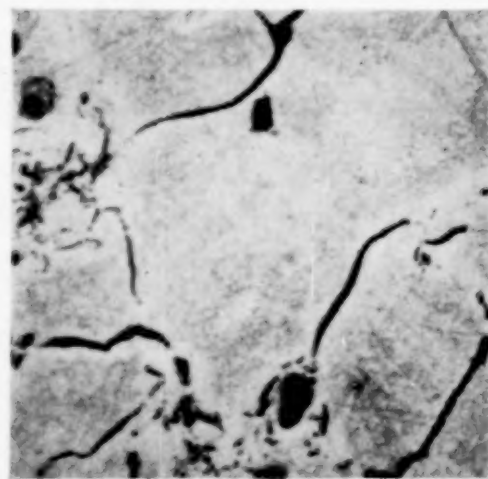


Fig. 6. 50,86% Pt. Abgeschreckt

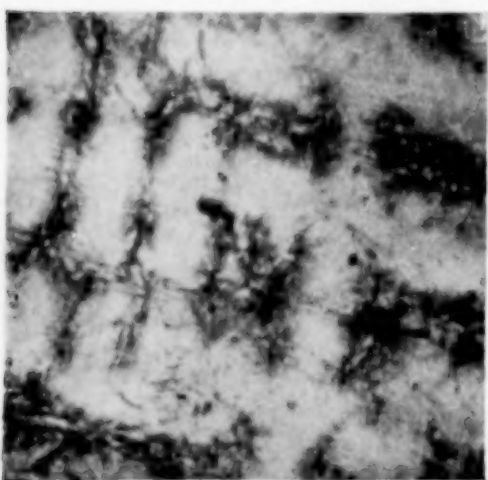


Fig. 7. 60,41% Pt. Geglüht

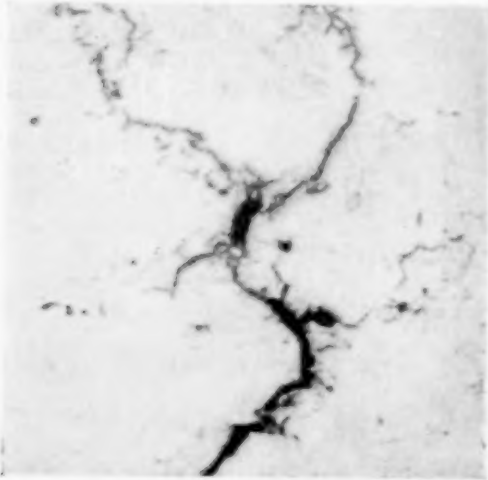


Fig. 8. 60,41% Pt. Abgeschreckt

Atomprozent Pt. Vergr. 124

4. Der elektrische Widerstand und der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes

Zur Herstellung von Mustern für das Studium des elektrischen Widerstandes dienten dieselben Legierungen, welche beim Studium des Härtegrades und der Mikrostruktur benutzt wurden. Aus den Legierungen wurden Stäbchen von quadratischem Querschnitte ausgesägt, welche zuerst auf Handwalzen ausgewalzt und danach durch

ein Zieheisen zu Drähten mit einem Durchmesser von etwa 1 mm gezogen. Die Herstellung von Drähten aus Legierungen mit einem Plattingehalte von 0—35 Atom-% und von 65—100 Atom-% stellte keine Schwierigkeit dar und wurde in gewöhnlicher Weise ausgeführt. In den Zeiträumen zwischen den Auswalzungs- und Drahtziehoperationen wurden die Drähte zwecks Entfernung des Beschlages ausgeglüht. Die ausgeglühten Drähte erwiesen sich im Bereiche von 35—65 Atom-% Platin zu brüchig (infolge der Zersetzung der festen Lösung beim Ausglühen); daher wurden die Legierungen in diesem Bereiche in über der Umwandlungstemperatur abgeschrecktem Zustande behandelt, d. h. unter Überführung derselben in eine feste Lösung. Die mechanische Behandlung der abgeschreckten Drähte verlief verhältnismäßig genügend. Die Messung des elektrischen Widerstandes wurde mit Hilfe der THOMSON'schen Doppelbrücke bei Temperaturen von 25° und 100° ausgeführt. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands wurde nach der Formel berechnet:

$$\alpha_{25-100} = \frac{\varrho_{100} - \varrho_{25}}{100 \varrho_{25} - 25 \varrho_{100}},$$

wo ϱ_{100} und ϱ_{25} — der spezifisch elektrische Widerstand bei entsprechenden Temperaturen darstellt. Die Messungen wurden an ausgeglühten und abgeschreckten Drähten ausgeführt. Das Ausglühen und Abschrecken der Drähte fanden unter denselben Bedingungen statt, wie die thermische Behandlung der Legierungen beim Studium des Härtegrades (vgl. Abschnitt „Härtegrad“), d. h. das Ausglühen fand bei Temperaturen statt, die etwas niedriger als die Umwandlungstemperaturen waren, und das Abschrecken — bei Temperaturen, die etwas höher waren. Die Messungsergebnisse sind in Tabelle 3 und im Diagramm Fig. 9 angeführt.

Um annähernd die Umwandlungstemperatur im Bereiche von 20—25 Atom-% Platin aufzuklären, da dieselbe mit Hilfe der Methode der thermischen Analyse nicht erläutert werden konnte, wurden die ausgeglühten Drähte dieses Bereiches bei verschiedenen Temperaturen abgeschreckt und die elektrische Widerstandsfähigkeit nach dem Abschrecken bestimmt. Durch die Messungen wurde festgestellt, daß der elektrische Widerstand der ausgeglühten Drähte beim Abschrecken bei 450° sich nicht verändert, während das Abschrecken bei 525° ein scharfes Anwachsen des elektrischen Widerstandes hervorruft. Auf solche Weise ist die Umwandlungstemperatur in diesem Bereiche ungefähr zu 500° anzunehmen.

Tabelle 3

| At.- ^o / _o Pt | Gew.- ^o / _o Pt | Ausgeglühte Legierungen | | | Abgeschreckte Legierungen | | |
|--|---|---------------------------|----------------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------|
| | | $\varrho_{25} \cdot 10^6$ | $\varrho_{100} \cdot 10^6$ | α_{25-100} | $\varrho_{25} \cdot 10^6$ | $\varrho_{100} \cdot 10^6$ | α_{25-100} |
| 1,14 | 3,41 | 4,219 | 4,703 | 0,00159 | 4,303 | 4,812 | 0,00164 |
| 3,09 | 8,93 | 6,656 | 7,178 | 0,00107 | 8,335 | 8,930 | 0,000975 |
| 11,26 | 28,04 | 19,418 | 20,313 | 0,000624 | 24,588 | 25,306 | 0,000393 |
| 20,91 | 44,81 | 17,256 | 18,176 | 0,000724 | 44,861 | 46,052 | 0,000357 |
| 22,04 | 46,47 | 16,756 | 17,534 | 0,000629 | 52,835 | 53,651 | 0,000207 |
| 25,83 | 51,67 | 36,175 | 37,176 | 0,000372 | 57,504 | 58,401 | 0,000209 |
| 31,30 | 58,32 | 54,961 | 56,433 | 0,000360 | 71,132 | 72,383 | 0,000236 |
| 41,88 | 68,87 | 50,891 | 52,057 | 0,000308 | 87,474 | 88,196 | 0,000110 |
| 46,42 | 72,68 | 36,159 | 37,523 | 0,000509 | 96,013 | 96,127 | 0,000155 |
| 48,83 | 74,56 | 20,653 | 22,026 | 0,000906 | 94,426 | 94,522 | 0,000135 |
| 50,86 | 76,07 | 20,030 | 21,397 | 0,000931 | 93,818 | 94,685 | 0,000124 |
| 52,93 | 77,54 | 29,004 | 30,876 | 0,000879 | 94,814 | 95,168 | 0,000498 |
| 53,40 | 77,87 | 34,299 | 35,967 | 0,000659 | 94,462 | 95,560 | 0,000156 |
| 60,41 | 82,41 | 45,167 | 46,884 | 0,000513 | 93,330 | 95,126 | 0,000258 |
| 66,52 | 85,92 | 51,294 | 52,484 | 0,000312 | 71,839 | 72,868 | 0,0001919 |
| 73,10 | 89,30 | 56,396 | 57,442 | 0,000249 | 65,634 | 66,356 | 0,000147 |
| 81,58 | 93,15 | 46,339 | 47,669 | 0,000386 | 47,988 | 49,445 | 0,0004089 |

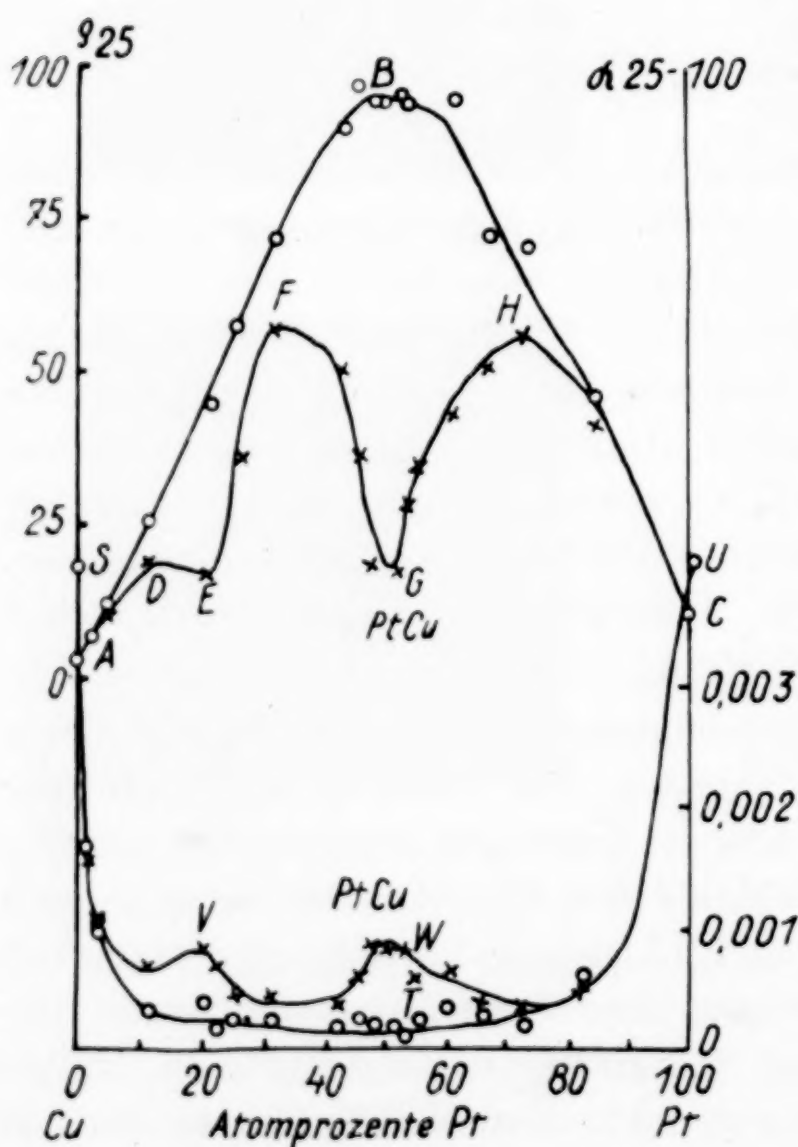


Fig. 9

○—○—○ Abgeschreckte Legierungen
 ×—×—× Geglühte Legierungen

Die Kurven des elektrischen Widerstandes fallen im allgemeinen mit den von JOHANSON und LINDE¹⁾ angeführten Kurven zusammen. Die Kurve des elektrischen Widerstandes der abgeschreckten Legierungen *ABC* erscheint charakteristisch für eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen. Die entsprechende Kurve für ausgeglühte Legierungen *ADEFGHC* besitzt zwei Maxima *F* und *H*, ein Minimum im Punkte *G*, welches 50 Atom-% Platin entspricht, und einen Knick *DEF* im Bereiche 10 bis 30 Atom-% Pt.

¹⁾ JOHANSON u. LINDE, Ann. Phys. 82 (1927), 449.

Die Kurve der Temperaturkoeffizienten der abgeschreckten Legierungen *STU* mit einem abschüssigen Minimum erscheint als charakteristisch für eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen. Die Temperaturkoeffizientenkurve der ausgeglühten Legierungen *SVWU* besitzt ein Maximum im Punkte *W*, welches 50 Atom-% Platin entspricht, und einen Knick im Punkte *V*, ungefähr bei 21 Atom-% Platin. Bei der Zusammenstellung der Kurven des elektrischen Widerstandes und der Temperaturkoeffizienten der abgeschreckten Legierungen sehen wir eine Bestätigung der schon früher ausgesprochenen Vermutung von der Gegenwart einer kontinuierlichen Reihe fester Lösungen in dem ganzen Verlaufe des Systems im abgeschreckten Zustande. Die Kurven für ausgeglühte Legierungen erscheinen komplizierter und spiegeln die in den Legierungen beim Ausglühen stattgefundenen Umwandlungen ab. *G* — der singuläre Punkt (Minimum) auf der Kurve des elektrischen Widerstands und *W* — der singuläre Punkt (Maximum) auf der Temperaturkoeffizientenkurve entsprechen der während des Ausglühens entstandenen chemischen Verbindung PtCu . Die Zweige *GHC* und *GFE* auf der Kurve des elektrischen Widerstandes und ebenso *WU* und *WV* auf der Temperaturkoeffizientenkurve weisen auf die Bildung einer Reihe fester Lösungen durch die chemische Verbindung Pt-Cu mit dem Überschusse von Komponenten. Das Gebiet der Punkte *E* und *V* erscheint als ein Rupturgebiet in einer Reihe fester Lösungen der Verbindung PtCu in Kupfer. Diese Punkte können nicht als singuläre, die einer chemischen Verbindung entsprechen, betrachtet werden, weil dieselben in bezug auf den entsprechenden Punkt *N* auf der Härtegradkurve (Fig. 2) verschoben sind. Bei Gegenwart irgendeiner chemischen Verbindung (PtCu_4 oder PtCu_3) entsprechen die Abszissen aller drei Punkte entweder 20 oder 25 Atom-% Platin.

Stellt man die Resultate aller fünf angewandten Methoden der physikalisch-chemischen Analyse zusammen, so ist anzunehmen, daß die Legierungen des Platins mit Kupfer bei hohen Temperaturen (über 800°) eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen bilden. Beim Abkühlen, bei Temperaturen um 800° herum im Bereiche von 50 Atom-% Platin findet ein Zerfall der festen Lösung unter Ausscheidung der chemischen Verbindung PtCu statt. Im Bereiche von etwa 20—25 Atom-% Platin beim Abkühlen bei einer Temperatur von etwa 500° entsteht eine Ruptur der Kontinuität der festen Lösung. Diese Umwandlung, welche beim Studium der Mikrostruktur wie auch durch die Methode der thermischen Analyse nicht wahr-

nehmbar ist, tritt sehr deutlich beim Studium des Einflusses des Abschreckens und des Ausglühens auf den Härtegrad, den elektrischen Widerstand und den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes hervor.

Die Verbindung PtCu erscheint als ein neues Beispiel von der Bildung einer bestimmten chemischen Verbindung beim Zerfall einer festen Lösung. Die Anwendung von Methoden der physikalisch-chemischen Analyse hat gegenwärtig eine Reihe analoger Umwandlungen in anderen Systemen aufgedeckt. Die Verbindungen $\text{MgCd}^1)$, Cu_3Au und $\text{CuAu}^2)$ und $\text{PtFe}_3^3)$, analog der Verbindung PtCu, erscheinen als Zerfallprodukte von festen Lösungen.

¹⁾ G. URASOW, Ber. Polyt. Inst. **14** (1910), 675.

²⁾ N. KURNAKOW, S. ZEMZUSCHNY u. M. SASSEDATELEW, Ber. St. Petersburg. Polyt. Inst. **22** (1914), 487; Journ. Inst. Metals. **15** (1916), 305.

³⁾ E. ISAAC u. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 58; W. A. NEMILOW, Ber. Platininst. **7** (1929), 1.

Leningrad, Platininstitut der Akademie der Wissenschaften und Chemisches Laboratorium des Berginstituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Oktober 1932.

Über Legierungen des Platins mit Nickel

Von N. S. KURNAKOW und W. A. NEMILOW¹⁾

Mit 9 Figuren im Text

Die ersten Versuche eines Studiums der Legierungen des Platins mit Nickel gehören ins Jahr 1814, als LAMPADIUS²⁾ in der Knallgasflamme eine Legierung aus gleichen Gewichtsteilen Platin und Nickel erzielte und deren magnetische Eigenschaften untersuchte. Der folgende Literaturvermerk von Legierungen des Platins mit Nickel gehört erst ins Jahr 1891, als WARREN³⁾ den Vorschlag machte, zur Herstellung von Tiegeln für chemische Laboratorien eine Legierung aus 60 Teilen Platin, 35 Teilen Nickel, 2 Teilen Gold und 3 Teilen Eisen anzuwenden. Im Jahre 1925 hat G. TAMMANN⁴⁾ den Einfluß verschiedener Reagenzien, Säuren und Salze auf nickelreiche Legierungen (bis 0,3 Atom-% Platin) untersucht, wobei er die Einwirkungsgrenze zu 0,25 Atom-% Platin feststellte, was $\frac{2}{8}$ Mol-% Pt entspricht. Platinreichere Legierungen sind nicht untersucht worden.

Wir haben eine systematische Untersuchung der Legierungen des Platins mit Nickel unter Anwendung der Methoden: der thermischen Analyse, des Härtegrades, der Mikrostruktur, des elektrischen Widerstandes und des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes ausgeführt.

Als Material zur Herstellung der Legierungen diente elektrolytisches Nickel und vom Platininstitut affiniertes Platin mit einem Gehalte von Beimischungen in Mengen von Hundertstel Prozent.

Die Darstellung der Legierungen mit einem Platingehalte bis zu 50 Atom-% (76,8 Gew.-%) wurde im Kryptolofen ausgeführt; die Legierungen mit einem höheren Platingehalte wurden in Hochfrequenzöfen⁵⁾ dargestellt. Das Schmelzen wurde in Morganittiegeln

¹⁾ Ins Deutsche von E. FRITZMANN übertragen.

²⁾ LAMPADIUS, Journ. für Chem u. Physiol. **10** (1814).

³⁾ WARREN, Dingers polyt. Journ. **1891**, 72.

⁴⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **142** (1925), 61.

⁵⁾ Hergestellt vom Zentralen Radiolaboratorium des Trusts Elektroswjaz in Leningrad.

angestellt, wobei bei der Arbeit im Kryptolofen zwecks Vermeidung einer Kohlenstoffbereicherung des Metalls der Zwischenraum zwischen dem Morganittiegel und dem äußeren als Futteral dienenden Graphittiegel mit gestoßenem Magnesit ausgefüllt wurde.

Das Gewicht der Legierungen für das Studium des Härtegrades und der Mikrostruktur machte etwa 20 g aus; zur thermischen Analyse wurden Legierungen von einem Gewichte zu je 50 g angewandt. Alle untersuchten Legierungen wurden analysiert, wobei der Platingehalt bestimmt wurde.

I. Die thermische Analyse

Es wurden Legierungen mit einem Platingehalte bis zu 50 Atom-% untersucht. Als Schmelzapparat für die Legierungen diente ein Kryptolofen. Die Registrierung der Abkühlungskurven wurde mittels eines Platin-Rhodium-Thermoelements und des KURNAKOW'schen¹⁾ Registrierungs-pyrometers ausgeführt. Ein gewisser Knick in der Härtegradskurve der ausgeglühten Legierungen (vgl. Abschnitt „Härtegrad“) bei einem Platingehalte von etwa 20 Atom-% veranlaßte uns zur Vermutung einer möglichen Umwandlung im festen Zustande; aber die Abkühlungskurven der Legierungen in diesem Bereiche ergaben keine Hinweise auf die Umwandlung im festen Zustande. Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Tabelle 1 und in Fig. 1 zusammengestellt.

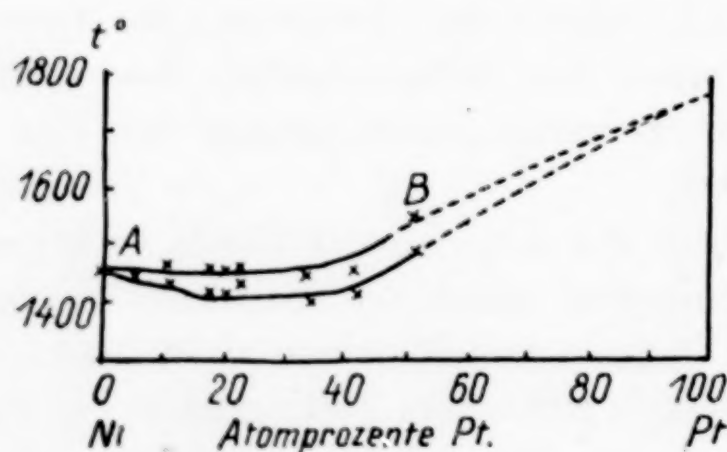


Fig. 1

Tabelle 1

| Zusammensetzung | | Anfang der Abkühlung in ° |
|-----------------|--------------|---------------------------------|
| Atom-% Pt | Gew.-% Pt | |
| 4,93 | 14,70 | 1434 |
| 10,22 | 27,46 | 1450 |
| 16,80 | 40,18 | 1442 |
| 20,18 | 45,68 | 1441 |
| 23,44 | 50,45 | 1452 |
| 34,42 | 63,58 | 1438 |
| 41,69 | 70,40 | 1455 |
| 50,90 | 77,52 | 1537 |

Die Form der Schmelzkurve *AB* ermöglicht den Schluß zu ziehen über die Gegenwart einer kontinuierlichen Reihe fester Lösungen im untersuchten Bereiche. Bei den nickelreichen Legierungen verläuft die Kurve fast horizontal, dann läuft die Kurve nach oben und beim Platingehalte von etwa 50 Atom-% erreicht

¹⁾ N. S. KURNAKOW, Journ. Russ. chem. Ges. **36** (1904), 841.

ieselbe 1537°. Die Richtung der Kurve läßt ein weiteres Ansteigen der Schmelztemperaturen bis zum reinen Platin vermuten.

2. Härte

Nach der nötigen Schleifoperation wurden die Legierungen im elektrischen Röhrenofen von HERAEUS bei der Temperatur von 1100° während 8 Tagen ausgeglüht, wonach ein langsames Sinken der Temperatur (während 24 Stunden) stattfand. Das Ausglühen bezweckte den Ausgleich der Konzentrationen von festen Lösungen und eine Erleichterung der Umwandlungen in festem Zustande, falls solche stattfinden würden.

Nach dem Ausglühen wurden die Legierungen keinem Schliffe unterworfen, da selbst ein einfaches Polieren mit Schmirgelpapier Beschlagerscheinungen an der Oberflächenschicht und eine Entstellung der Härtegradzahlen hervorrufen könnte.¹⁾

Die Härte der Legierungen wurde durch die Kugelprobe nach BRINELL auf der GAGARIN'schen Presse bestimmt. Die Härtezahlen wurden nach der Formel berechnet:

$$H = \frac{P}{S} = \frac{P}{\frac{\pi D}{2}(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \text{ kg/mm}^2,$$

wo P die Belastung auf der Kugel in Kilogramm = 300 kg, S die Fläche des Abdruckes in Quadratmillimeter, D Durchmesser der Kugel = 9,52 mm, d Durchmesser des Abdruckes in Millimeter bedeutet. Die Resultate der Prüfungen sind in Tabelle 2 und in Fig. 2 angeführt.

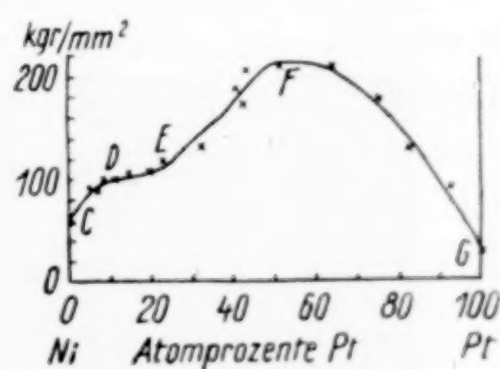


Fig. 2

Tabelle 2

| Atom-% Pt | Gew.-% Pt | Härtegrad nach BRINELL | Atom-% Pt | Gew.-% Pt | Härtegrad nach BRINELL |
|--------------|--------------|---------------------------|--------------|--------------|---------------------------|
| 4,91 | 14,66 | 90,45 | 40,18 | 69,08 | 192,90 |
| 4,94 | 14,74 | 88,15 | 41,38 | 70,13 | 178,80 |
| 9,80 | 26,54 | 99,17 | 43,71 | 72,09 | 206,82 |
| 10,45 | 27,96 | 100,01 | 51,38 | 77,85 | 213,42 |
| 14,90 | 36,80 | 102,77 | 61,66 | 84,25 | 208,53 |
| 19,92 | 45,28 | 107,16 | 73,21 | 90,09 | 180,41 |
| 23,00 | 49,84 | 119,70 | 81,14 | 93,47 | 136,10 |
| 31,02 | 59,93 | 133,03 | 90,32 | 96,88 | 94,63 |

¹⁾ N. KURNAKOW, S. ZEMZUSCHNY u. M. SASSEDATELEW, Ber. Petersb. Polyt. Inst. 22 (1914), 506.

Das Äußere der Härtegradkurve *CDEFG* mit schrägem Maximum im Punkte *F* erscheint charakteristisch für eine Reihe fester Lösungen. Im Punkte *F* im Bereiche der Legierungen mit einem Platingehalte von etwa 15—20 Atom-% existiert eine Biegung der Kurve, die durch die Ruptur der Kontinuitätlichkeit der Reihe fester Lösungen hervorgerufen worden ist. Die Biegung im Punkte *E* erscheint nicht als singulärer Punkt, und daher ist die Möglichkeit der Anwesenheit einer chemischen Verbindung in diesem Punkte ausgeschlossen.

3. Die Mikrostruktur

Dieselben Legierungen, welche zum Studium der Härte dienten, wurden auch zum Studium der Mikrostruktur angewandt. Die Mikrostruktur wurde an gegossenen (unausgeglühten) Legierungen und nach dem Ausglühen studiert. Als Ätzmittel der polierten Oberfläche diente verdünntes Königswasser.

Die Mikrostruktur der ausgeglühten Legierungen stellt homogene feste Lösungen dar, und nur bei Legierungen mit einem Platingehalte von etwa 20 Atom-% innerhalb großer Kristalle wird eine feine streifenartige Netzstruktur beobachtet.

Auf der Mikroaufnahme Fig. 3 der unausgeglühten Legierung mit einem Platingehalte von 20,58 Atom-% ist deutlich eine feine Netzstruktur innerhalb der großen Kristalle der festen Lösung wahrnehmbar. Die übrigen Mikroaufnahmen der ausgeglühten Legierungen mit einem Platingehalte von 24,01, 41,38, 51,38, 61,66 und 81,14 Atom-% (Mikroaufnahmen Fig. 4, 5, 6, 7 und 8) stellen charakteristische Kristalle einer festen Lösung von verschiedener Korngröße dar.

Das Studium der Mikrostruktur der Legierungen Platin-Nickel ermöglicht den Schluß über die Gegenwart fester Lösungen im System zu ziehen, wobei an den Legierungen im Bereiche von etwa 20 Atom-% Platin ein Umkristallisieren in festem Zustande beobachtet wird.

4. Der elektrische Widerstand und der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes

Aus den zum Studium der Härte und der Mikrostruktur verwendeten Legierungen wurden Stäbchen ausgesägt, welche durch Auswalzen auf einem Handwalzwerk und durch Ziehen mittels eines Drahtzieheisens zu Draht gezogen wurden. Aber es gelang nur, Drähte aus Legierungen mit einem Platingehalte von 60 Atom-% (84 Gew.-%) und darüber herzustellen. Die Legierungen der Nickel-

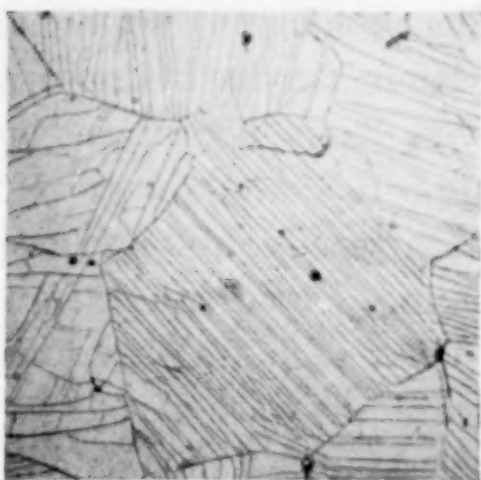


Fig. 3. 20,58% Pt. Gegossen



Fig. 4. 24,01% Pt. Geglüht

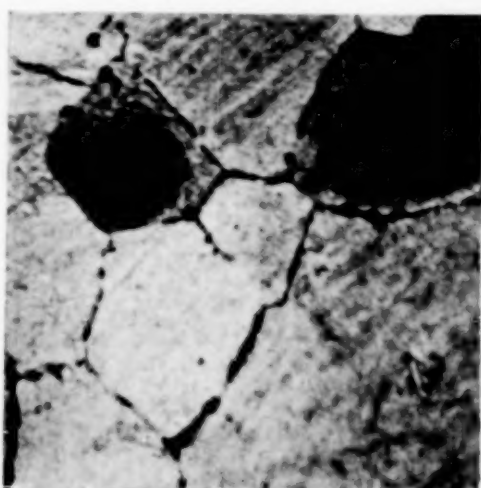


Fig. 5. 41,38% Pt. Geglüht



Fig. 6. 51,38% Pt. Geglüht



Fig. 7. 61,66% Pt. Geglüht



Fig. 8. 81,14% Pt. Geglüht

Atomprocente Pt. Vergr. 77

seite gaben beim Auswalzen Risse. Und die Versuche, aus denselben Drähte herzustellen, schlugen fehl. Bei den zu Draht gezogenen Legierungen wurde der spezifische elektrische Widerstand bei 25° und 100° bestimmt und der Temperaturkoeffizient berechnet. Bei den übrigen Legierungen war man gezwungen, sich nur auf die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten zu begrenzen, wozu, wie be-

kannt, Muster von beliebiger Form¹⁾ dienen können, wenn nur die Möglichkeit gegeben ist, dieselben in die Klemmen der THOMSON'schen Brücke zu befestigen. Solche Muster von länglicher Form wurden auf folgende Weise dargestellt: in ein Porzellanröhrchen mit zugeschmolzenem Ende von einem Durchmesser von 3 mm wurden kleine Legierungsstücke versetzt, die im Hochfrequenzofen geschmolzen waren, wobei zur Erzielung einer dichten Legierung das Röhrchen während des Schmelzens geschüttelt wurde.

Auf diese Weise war es gelungen, Muster mit nicht ganz ebener Oberfläche von einer Länge von 30 mm und darüber zu erzielen. Für Drähte wurde der Temperaturkoeffizient nach der Formel berechnet:

$$\alpha_{25-100^{\circ}} = \frac{\varrho_{100^{\circ}} - \varrho_{25^{\circ}}}{100 \varrho_{25^{\circ}} - 25 \varrho_{100^{\circ}}},$$

wo $\varrho_{25^{\circ}}$ der spezifisch-elektrische Widerstand des Musters bei entsprechender Temperatur bedeutet; zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten der Legierungen von unregelmäßiger Form wurde die Formel angewandt:

$$R_{25-100^{\circ}} = \frac{R_{100^{\circ}} - R_{25^{\circ}}}{100 R_{25^{\circ}} - 25 R_{100^{\circ}}},$$

wo R_{100} und R_{25} den Ohmwiderstand des Musters bei den Temperaturen 100° und 25° , bei konstantem Abstände zwischen den Klemmen bedeuten.

Vor dem Messen wurden alle Muster im HERAEUS'schen Ofen bei etwa 900° ausgeglüht. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3 und Fig. 9 angeführt. Der spezifisch-elektrische Widerstand ist in Mikrohm auf 1 cm^3 angegeben.

Der mit der Zugabe von Nickel zu Platin ununterbrochen ansteigende elektrische Widerstand (Kurve *HI*) weist auf die Bildung einer Reihe fester Lösungen in diesem Bereiche. Die Kurve *KLM* der Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes erscheint charakteristisch für eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen. Die Ruptur der Kontinuität im Bereiche von etwa 20 Atom-% Platin, welche deutlich auf der Härtegradkurve (Fig. 2, Punkt *E*) ausgedrückt ist, welche ebenso an der Mikrostruktur der Legierungen beobachtet wird, findet aber auf der Kurve der Temperaturkoeffizienten keine Abspiegelung.

¹⁾ W. A. NEMILOW, Ber. d. Platininst. 7 (1929), 1; Z. anorg. u. allg. Chem. 204 (1932), 49.

Tabelle 3

| Zusammensetzung | | $\varrho_{25^{\circ}} \cdot 10^6$ | $\varrho_{100^{\circ}} \cdot 10^6$ | $\alpha_{25^{\circ}-100^{\circ}}$ |
|-----------------|-----------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Atom-% Pt | Gew.-% Pt | | | |
| 4,94 | 14,74 | — | — | 0,00310 |
| 10,45 | 27,96 | — | — | 0,00258 |
| 14,90 | 36,80 | — | — | 0,00203 |
| 19,92 | 45,28 | — | — | 0,00170 |
| 24,01 | 51,24 | — | — | 0,00159 |
| 31,02 | 59,93 | — | — | 0,00121 |
| 41,38 | 70,13 | — | — | 0,000782 |
| 46,98 | 74,67 | — | — | 0,000755 |
| 61,66 | 84,25 | 32,977 | 35,696 | 0,00113 |
| 73,21 | 90,09 | 29,393 | 32,405 | 0,00142 |
| 81,14 | 93,47 | 25,770 | 28,902 | 0,00169 |
| 90,32 | 96,88 | 19,289 | 22,373 | 0,00225 |

Stellt man die Ergebnisse aller angewandten Untersuchungsmethoden zusammen, so ist zu konstatieren, daß die Legierungen des Platins mit Nickel eine Reihe fester Lösungen bilden. Der Knick der Härtegradkurve im Bereiche von etwa 20 Atom-% Platin veranlaßt in der Reihe der ausgeglühten Legierungen die Gegenwart

von zwei festen Lösungen zu vermuten, einer in Legierungen mit einem Plattingehalte bis zu 20 Atom-% und einer anderen bei einem Plattingehalte von über 20 Atom-%.

Die Legierungen mit einer streifenartigen Netzstruktur innerhalb der großen Kristalle fester Lösungen bei einem Plattingehalte von etwa 20 Atom-% (Mikroaufnahme Fig. 3) gehören zum Bereiche der Grenze beider festen Lösungen.

Es ist zu vermuten, daß dieser Umstand durch die Umwandlung des Nickels, welche dasselbe bei t^0 gegen 350° erleidet, indem es aus der unmagnetischen in die magnetische Modifikation übergeht, hervorgerufen wird. Diese Umwandlung zeigte sich gar nicht auf den Abkühlungskurven infolge des sehr unbedeutenden thermischen Effektes, wie auch auf der Kurve der Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes.

Es ist sehr möglich, daß die röntgenographische Untersuchung der Legierungen in diesem Bereiche eine wesentliche Hilfe in der Aufklärung dieser Frage leisten wird, wie auch das Studium der thermoelektromotorischen Kraft, obgleich letzteres infolge der

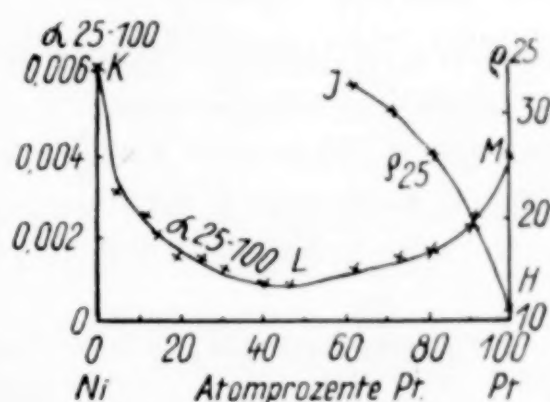


Fig. 9

Schwierigkeit der mechanischen Bearbeitung der nickelreichen Legierungen beschwerlich ist. Auf der Kurve der thermoelektromotorischen Kräfte der Legierungen des Kupfers mit Nickel hat SEDSTRÖM¹⁾ einen Knick der Kurve im Bereiche von etwa 80 Atom-% Nickel erzielt, welcher weder an den Härtegradkurven, noch an den Kurven des elektrischen Widerstandes beobachtet wurde. Wahrscheinlich existieren im System Nickel-Kupfer auch Umwandlungen, die durch die Umwandlungen des Nickels hervorgerufen werden. Zum Unterschiede von den Systemen Platin-Eisen²⁾ und Platin-Kupfer³⁾, in denen chemische Verbindungen — die Platinide PtFe und PtCu — konstatiert worden sind, werden im System Platin-Nickel keine chemischen Verbindungen gebildet.

¹⁾ E. SEDSTRÖM, Einige physikalische Eigenschaften metallischer Mischkristalle. Stockholm 1924.

²⁾ E. ISAAC u. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 63; W. A. NEMILOW, Ber. d. Platininst. **7** (1929).

³⁾ N. S. KURNAKOW u. W. A. NEMILOW, Ber. d. Platininst. **8** (1931), 5.

Leningrad, Platininstitut der Akademie der Wissenschaften.
Chemisches Laboratorium des Berginstituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Oktober 1932.

Über Mehrstoffsysteme mit Eisen. V.

Röntgenographische Ergänzungen über die Systeme Cr-C und Fe-Si-P

Von F. SAUERWALD, W. TESKE und G. LEMPERT

Mit 2 Figuren im Text

I. Cr-C-Legierungen

Von FRIEMANN und SAUERWALD¹⁾ war gezeigt worden, daß die Unstimmigkeiten, die in dem Zustandsdiagramm der Chrom-Kohlenstofflegierungen von 0 bis etwa 9% Kohlenstoff bestanden, darauf zurückzuführen sind, daß sich hier neben dem stabilen System ein metastabiles System mit relativ großer Beständigkeit ausbilden kann. In der vorliegenden Mitteilung handelt es sich darum, diese Ergebnisse auf röntgenographischem Wege zu sichern.

Die Legierungen der früheren Untersuchungen wurden nach dem Debye-Verfahren mit Chromstrahlung ($\lambda = 2,287$ für K_α und $2,080$ für K_β) untersucht. Die Präparate befanden sich in Markröhrchen von $\frac{1}{100}$ mm Wandstärke mit einem Durchmesser von 0,5 mm. Als Kamera diente die Universalkamera nach EBERT mit Lochblende von 1 mm Bohrung und Normalradius.

Zunächst wurden die beiden verschiedenen Eutektika in reiner Form untersucht, und zwar das stabile in Gestalt der Legierung von 4,24% C, das metastabile in Gestalt einer Legierung mit 4,51% C.

Fig. 1 gibt das stabile Eutektikum, Fig. 2 das instabile Eutektikum wieder. Von dem ersteren wurde vermutet, daß es außer Chrom die Verbindung Cr_4C enthalte, von letzterem wurde gezeigt, daß es das hexagonale Carbid aufweist. Eine Übersicht über die Interferenzen vermittelt die Tabelle 1. Hier sind in den ersten 3 Spalten die Radien der intensiveren, nicht zusammenfallenden Debyeringe angegeben, die bei Cr, Cr_4C und dem hexagonalen Carbid zu erwarten sind. In den nächsten Spalten sind die experimentell gefundenen Interferenzen vermerkt, und zwar unter 1 und 2 die der eben genannten Legierungen mit den Abmessungen der gefundenen Debye-Ringe. Man sieht nun, daß die Legierung mit

¹⁾ E. FRIEMANN u. F. SAUERWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **203** (1931), 64.

4,24% C aus Chrom und Cr_4C , die mit 4,51% C aus Chrom und dem hexagonalen Carbide besteht. Darüber hinaus läßt sich auch erkennen, daß sich stabiles und metastabiles System in reiner Form ausbilden können und daß insbesondere das metastabile System eine

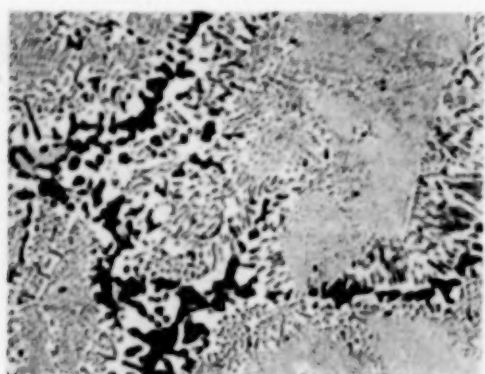


Fig. 1. Cr-C-Legierung mit 4,24% C; stabiles Eutektikum
× 110

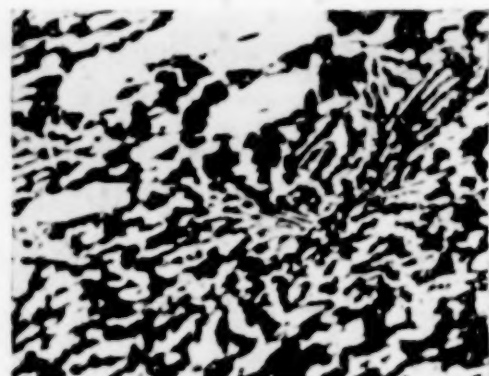


Fig. 2. Cr-C-Legierung mit 4,51% C; metastabiles Eutektikum. × 110

so große relative Beständigkeit hat, daß keine nachweisbaren Mengen Cr_4C entstehen. Eine genauere Auswertung, bei der auch die Ringradien durch Eichung mit NaCl korrigiert wurden, ergab gute Übereinstimmung für den Gitterparameter des kubischen Carbids mit dem von WESTGREN und PHRAGMÉN gefundenen, nämlich $a = 10,63_3 \text{ \AA}$. Für Chrom wurde gefunden $a = 2,88_3 \text{ \AA}$. Dieser Wert stimmt mit

Tabelle 1.

Ringdurchmesser (mm) bzw. Intensitäten bei Cr-C-Legierungen

| Cr | Cr_4C | Hexagon. Carbid | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------|-----------------------|--------------------|-------|-------|----|----|----|----|----|
| 92,6 | 57,8 | | 57,7 | | | | | s | s |
| | | 60,4 | | 60,2 | m | s | s | | |
| | 63,9 | | 63,7 | | | | | s | ss |
| | | 65,7 | | 65,9 | m | s | s | ss | s |
| | | 71,4 | | 71,7 | s | s | ss | | ss |
| | 75,0 | | 75,1 | | | | | s | s |
| | | 76,6 | | 76,8 | s | ss | ss | | |
| | 80,4 | | 80,8 | | ss | | | | |
| | | 81,7 | | 82,0 | s | ss | ss | ss | ss |
| | 91,1 | | 91,2 | | ss | | ss | ss | |
| 152,9 | | | | 93,1 | ss | ss | ss | | |
| | | 98,1 | | 98,5 | ss | ss | ss | | ss |
| | 112,4 | | 112,6 | | | | | | ss |
| | | 116,2 | | 116,2 | m | m | m | ss | s |
| | 137,6 | | 137,7 | | | | | m | m |
| | | 138,8 | | | ss | ss | ss | | |
| | | 142,0 | | 142,4 | st | st | st | m | st |
| | 148,4 | | 148,4 | | | | | s | |
| | | 150,7 | | 150,0 | st | st | st | s | st |
| | | | 153,0 | 153,5 | st | st | st | | |
| | | 156,6 | | | st | st | st | s | st |

dem für reines Chrom bekannten gut überein, so daß auch hierdurch unser früherer Befund gestützt wird, daß Chrom keine wesentlichen Mengen an Kohlenstoff aufzulösen vermag.

Unter anderem wurde noch untersucht eine Legierung mit 7,63% C (vgl. Fig. 5, l. c.). Die sich durch charakteristische Streifenätzung auszeichnende Kristallart wurde (vgl. Spalte 3, Tabelle 1) als hexagonal bestätigt, wobei in der Tabelle Interferenzen nur noch durch die üblichen Intensitätsangaben gekennzeichnet sind. Dasselbe Ergebnis hatte eine Untersuchung der Legierung mit 6,95% C (Fig. 1, l. c.) (Spalte 4, Tabelle 1) und 6,40% C (Spalte 5, Tabelle 1). In diesen Legierungen verschwindet das Eutektikum und insbesondere das Chrom durch Glühen unter Entstehung von Cr_4C (Fig. 2, l. c.). Die 10 Stunden lang geglühte Legierung mit 6,95% C weist in der Tat nach der Glühung hexagonales Carbid und Cr_4C , dagegen kein röntgenographisch nachweisbares Chrom mehr auf (Spalte 6). Dasselbe ist bei einer Legierung mit 8,50% C der Fall (Fig. 8, Abhandlung II), welche nach dem Glühen Kristalle mit sehr charakteristischen Rissen gezeigt hat. Diese stellen also nicht eine neue, noch unbekannte Kristallart dar.

II. Fe-Si-P-Legierungen

Auch bei den Fe-Si-P-Legierungen handelt es sich im folgenden darum, bereits früher¹⁾ zum Teil als möglich erkannte Erscheinungen der Nichtgleichgewichtseinstellung mit Hilfe der Röntgenuntersuchung näher zu beschreiben und vor allem auch einen Hinweis auf die Rolle der Verbindung Fe_3Si_2 zu geben.

Für die wie oben erfolgten Debyeaufnahmen wurde Eisen- K_α -Strahlung verwendet. Zunächst wurden die Kristallarten Fe_2P , Fe_3P , FeSi und Fe_3Si_2 , letztere durch 48-stündige Glühung einer entsprechenden Legierung bei 1000° im Hochvakuum hergestellt, und ihre Röntgenogramme aufgenommen. Dann wurde mit ihrer Hilfe die Konstitution der Legierungen bestimmt; die Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse.

Zur Beurteilung der Tabelle ist die Anmerkung wichtig, daß das Fehlen einer Signatur nicht ein Fehlen einer geringen Menge der betreffenden Kristallart bedeutet, da für die Auffindung einer solchen die Röntgenanalyse nicht immer sehr geeignet ist. Im folgenden kommt es auf die positiven, durch ein Kreuz gekennzeichneten Befunde an. Die Feststellungen lassen sich unter folgenden Gesichtspunkten zusammenfassen.

¹⁾ W. HUMMITZSCH u. F. SAUERWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. 194 (1930), 113.

Tabelle 2
Röntgenographisch gefundene Kristallarten in Fe-Si-P-Legierungen

| Legierung | Fe ₂ P | Fe ₃ P | Fe _M | Fe ₃ Si ₂ | FeSi |
|---|-------------------|-------------------|-----------------|---------------------------------|------|
| Schnitt ¹⁾ <i>a—a</i> : | | | | | |
| <i>e</i> ₃₁ , <i>a</i> ₃ , <i>a</i> ₁₅ , <i>e</i> ₆ , <i>a</i> ₅ , <i>a</i> ₂ , <i>a</i> ₁ | + | | | | + |
| Schnitt <i>b—b</i> : | | | | | |
| <i>b</i> ₂ | + | | + | | |
| <i>b</i> ₄ | | + | | w | + |
| <i>b</i> ₁₉ | ? w ²⁾ | + | ? w | w | + |
| <i>b</i> ₆ | ? w | + | ? w | ? | + |
| Schnitt <i>f—f</i> : | | | | | + |
| <i>f</i> ₆ 9,34 ⁰ / ₀ Si, 11,62 ⁰ / ₀ P | ? + | + | | | |
| <i>f</i> ₃ 9,09 ⁰ / ₀ Si, 13,55 ⁰ / ₀ P nach kurzer Vakuumglühung | + | + | | + | |
| <i>f</i> ₃ ^o 40 Stdn. bei 1000 ⁰ Vakuum gegläht | + | + | | + | |
| Schnitt <i>e—e</i> : | | | | | |
| <i>e</i> ₃ ungeglüht | + | | + | | |
| <i>e</i> ₃ gegläht | | + | + | | |
| <i>e</i> ₄ | | + | + | | + |
| Schnitt Fe ₃ Si ₂ -Fe ₃ P: | | | | | |
| 21,41 ⁰ / ₀ Si, 2,82 ⁰ / ₀ P, ungeglüht | | | w | w | + |
| 21,41 ⁰ / ₀ Si, 2,82 ⁰ / ₀ P, 8 Stdn. bei 1000 ⁰ Vakuum gegläht | | | + | + | |
| 22,2 ⁰ / ₀ Si, 2,02 ⁰ / ₀ P | | | w | w | + |
| 22,2 ⁰ / ₀ Si, 2,02 ⁰ / ₀ P, 8 Stdn. bei 1000 ⁰ Vakuum gegläht | | | w | + | + |

1. Durch das Ergebnis am Schnitt *a* ist bestätigt worden, daß derselbe quasibinären Charakter hat. Es sind hier nur die dem Gleichgewichtsdiagramm entsprechenden Kristallarten vorhanden.

2. Wie das Auftreten von Fe₂P und FeSi in den *b*-Legierungen zeigt, verläuft die Umwandlung *k* häufig nicht zu Ende. Dies hatte auch die metallographische Untersuchung bereits erkennen lassen.

3. Es tritt im Teildreieck *CDB* (Fig. 8, l. c.) auch Fe₃Si₂ (*b*₄, *b*₁₉, *f*₃) auf. Dies kann zwei Gründe haben. Verläuft die Umwandlung *k* nicht vollständig, so kann der dann auftretende Mischkristall Fe_M mit FeSi zunächst, wie schon im binären FeSi-System, unter Bildung von Fe₃Si₂ reagieren. Erst wenn die Konzentration sich überall der des Dreiecks *CDB* angepaßt hat, müßte dann Fe₃Si₂ wieder verschwinden. Es kann jedoch in diesem Konzentrationsbereich Fe₃Si₂ auch im Gleichgewicht auftreten, wenn nämlich unterhalb der allein erst genauer untersuchten Flächen der Erstarrung sich ein 4-Phasengleichgewicht im festen Zustand ausbildet, dessen 4-Phasenviereck gebildet wird durch die Phasen Fe₃P, Fe₃Si₂, FeSi, Fe₂P. Dies würde dann der Fall sein, wenn die Stabilität von Fe₃Si₂ und Fe₂P größer

¹⁾ Die Konzentration der Legierungen aus den mit Buchstaben bezeichneten Schnitten vgl. in der früheren Abhandlung. ²⁾ w bedeutet wenig.

ist als die von FeSi und Fe_3P . Daß dieser Fall nicht unwahrscheinlich ist, geht daraus hervor, daß nach der 40-stündigen Glühung bei 1000° in f_3 Fe_3Si_2 gefunden wird.

4. Im Dreieck ADC bieten die Schmelzen c_3 gegläht und c_4 nichts besonderes, wohl aber c_3 ungegläht. Hier tritt Fe_2P auf. Im Fe-P-Diagramm wurde besonders früher¹⁾ ein metastabiles Eutektikum aus Fe_2P und Fe_M angenommen, in Fällen, wo sich Fe_3P nicht aus Schmelze und Fe_2P bildete. Wenn auch eigene Versuche zwecks Erzielung dieses Eutektikums im binären System keinen Erfolg hatten, so steht doch die starke Unterkühlbarkeit der Schmelzen fest, und diese Eigentümlichkeit könnte im Dreistoffsystem noch vermehrt sein. Die thermische Untersuchung ergab ja auch häufig Unterkühlungen unter die normale, ternäre, eutektische Temperatur. Aus dem röntgenographischen Ergebnis folgt, daß wegen des Ausbleibens der Bildung von Fe_3P tatsächlich auch mit dem Auftreten von Fe_2P in diesem Sinne gerechnet werden muß.

6. Neue metallographische Untersuchungen mit Glühungen von 8 Stdn. Dauer bei 900 und 1000° auf dem Parallelschnitt zur Fe-FeSi-Seite mit 2% P und $13\text{--}25\%$ Si haben ergeben, daß überall eine Umkristallisation im festen Zustande eintritt. Die Reaktion ist nach 8 Stdn. Dauer noch nicht beendet. Röntgenographisch wurde ermittelt, daß es sich, wie zu erwarten, um die Bildung der Verbindung Fe_3Si_2 handelt. Bemerkenswert ist, daß bei der Schmelze mit $2,82\%$ C die Intensität der Eisenlinien durch die Glühung stark zugenommen hat. Die Zunahme der Menge des Eisenmischkristalls wäre nur so zu verstehen, daß seine Konzentration sich bei der Glühung sehr weitgehend zu höheren Siliciumgehalten verschiebt. Dies ist nicht unwahrscheinlich, weil der binäre Fe-Si-Mischkristall und ähnlich der ternäre Mischkristall²⁾ 17% Si und mehr aufzunehmen vermag. Die Eisenlinien im Röntgenogramm weisen auf die entsprechende Verkürzung des Raumgitterparameters hin. Der am Fe_3Si_2 -Umwandlungsgleichgewicht beteiligte gesättigte Mischkristall hat also offenbar einen höheren Si-Gehalt als der am Schmelzgleichgewicht beteiligte.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtzgesellschaft danken wir für die Förderung der Arbeiten vielmals.

¹⁾ N. KONSTANTINOW, Z. anorg. Chem. **66** (1910), 209.

²⁾ Vgl. H. HANEMANN u. H. VOSS, Centralbl. d. Hütten- und Walzwerke **31** (1927), 287.

Breslau, Technische Hochschule, Lehrstuhl für Metallkunde.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. November 1932.

Aktive Oxyde. LIX.¹⁾**Die Veränderungen der magnetischen und röntgenspektroskopischen Eigenschaften während des Überganges eines Gemisches von Zinkoxyd und Eisenoxyd in den Spinell**

VON HERBERT KITTEL und GUSTAV F. HÜTTIG

(Mit röntgenspektroskopischen Untersuchungen von Z. HERRMANN)

Mit einer Figur im Text

I. Problemstellung

In einer früheren Mitteilung²⁾ haben wir berichtet über die Veränderungen der katalytischen, magnetischen und röntgenspektroskopischen Eigenschaften während des Überganges eines Gemisches von Zinkoxyd und Chromoxyd in den Spinell. Die vorliegende Mitteilung betrachtet von den gleichen Gesichtspunkten aus den Übergang eines Gemisches von Zinkoxyd und Eisenoxyd in den Spinell ZnFe_2O_4 . Es ist jedoch hier auf eine Charakterisierung der Präparate durch ihre katalytische Wirksamkeit verzichtet worden. Im übrigen waren die Versuchsanordnungen die gleichen, wie sie schon früher (HÜTTIG, RADLER und KITTEL, l. c., Abschnitt 2, Absätze B und D) beschrieben sind.

2. Die untersuchten Präparate

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Eisenoxyds wurden zwei Eisenoxydhydratpräparate verwendet, wie sie schon früher³⁾ unter der Be-

¹⁾ LVIII: G. F. HÜTTIG u. J. BRÜLL, Ber. Zur Zeit im Druck. LIH: G. F. HÜTTIG u. K. TOISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 273.

²⁾ L: G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **38** (1932), 442; G. F. HÜTTIG, H. KITTEL u. H. RADLER, Naturwissenschaften **20** (1932), 639—640. Die in der letzteren Abhandlung in der Fig. 1a für $\log Z_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ angegebenen Werte beziehen sich irrtümlich auf 1 g und nicht auf 1 g-Atom-Chrom. Will man die letzteren Werte der Figur entnehmen, so muß man zu allen auf der Ordinatenachse aufgetragenen Logarithmen den Betrag von 1,9623 hinzuhinzuladdieren.

³⁾ XLIII: G. F. HÜTTIG u. H. KITTEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 129, 135. Mit der Untersuchung des Eisenoxydes bzw. von Systemen, an denen Eisenoxyd beteiligt ist, befassen sich innerhalb der vorliegenden Abhandlungsreihe außerdem die Abhandlungen Nr. XXXVI, XXIII, XVI und XIV.

zeichnung „Präparat Fe_2O_3 (50)“ und „Präparat Fe_2O_3 (54)“ in bezug auf Darstellung, analytische Zusammensetzung und magnetische Eigenschaften mit allen Einzelheiten beschrieben worden sind. Zwischen der Darstellung dieser Präparate und ihrer weiteren Verarbeitung lagerten diese Präparate während $1\frac{1}{2}$ Jahren in allseitig zugeschmolzenen Gefäßen. Nach Ablauf dieser Zeit wurden die beiden Präparate, etwa zu gleichen Gewichtsanteilen, miteinander innig vermischt, dann durch ein Drahtnetz mit 10000 Maschen/cm² hindurchgedrückt und in kleinen Portionen im breiten Tiegel über dem Teclubrenner je 4 Stunden lang geglüht. Das so entstandene Eisenoxyd hatte die Farbe 7 pl, das Schüttgewicht = $\rho = 2,2817$ und die magnetische Massenssuszeptibilität bei $0,5 \text{ A} = 28,43 \cdot 10^{-6}$, bei $1 \text{ A} = 28,21 \cdot 10^{-6}$ und bei $1,5 \text{ A} = 28,43 \cdot 10^{-6}$, also im Mittel = $28,35 \cdot 10^{-6}$. Dieser Wert liegt etwas höher, als wir ihn für ein stabiles, durch strenge Stöchiometrie definiertes α -Eisen(III)oxyd annehmen.¹⁾ Wir haben deshalb dieses Präparat noch einmal in der gleichen Weise wie das erstemal 4 Stunden geglüht. Jetzt hatte das Eisenoxyd wieder die Farbe 7 pl, das Schüttgewicht = $2,1631$ und die magnetische Massenssuszeptibilität bei $0,5 \text{ A} = 28,48 \cdot 10^{-6}$, bei $1 \text{ A} = 28,42 \cdot 10^{-6}$ und bei $1,5 \text{ A} = 28,47 \cdot 10^{-6}$, also im Mittel = $28,45 \cdot 10^{-6}$. Damit ist zumindest erwiesen, daß dieses Eisenoxyd seine magnetische Suszeptibilität auch bei längerem, stärkerem Erhitzen praktisch nicht verändert (vgl. hierzu auch Tabelle 2). Es wurde für die Darstellung der weiter unten beschriebenen Gemische von Eisenoxyd mit Zinkoxyd verwendet.

Das zur Herstellung dieser Gemische benötigte Zinkoxyd wurde dargestellt, indem das käufliche „Zinkcarbonat Merck purum“ während 2 Stunden auf 300° erhitzt wurde. Dieses Zinkoxyd ist somit gleich demjenigen Präparat, wie es schon früher²⁾ als Präparat $\text{ZnO}(2)$ von uns beschrieben und charakterisiert worden ist. Sein Schüttgewicht betrug $0,8600$ und die magnetische Massenssuszeptibilität wurde = $-0,54 \cdot 10^{-6}$ gemessen.

Das eben angegebene Zinkoxydpräparat wurde mit dem vorher beschriebenen Eisen(III)oxydpräparat im stöchiometrischen Verhältnis $1\text{ZnO} : 1\text{Fe}_2\text{O}_3$ gemischt und die Mischung in der Reibschale gut verrieben. Ein Teil dieser Mischung wurde 6 Stunden lang auf 300° erhitzt und dann wurden die magnetischen und röntgenspektroskopischen Messungen ausgeführt. Hierauf wurde das gleiche Präparat auf 350° , dann auf 400° , 450° , 500° , 550° , 600° , 650° , 700° , 750° , 800° , 850° und 900° erhitzt. Jedes der so erhaltenen Präparate hatte

¹⁾ XLIII: G. F. HÜTTIG u. H. KITTEL (l. c.), S. 138—142 und die dort zitierte Literatur. Zu dieser Frage haben neuerdings experimentell Beiträge geliefert: W. H. ALBRECHT u. E. WEDEKIND, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 212—219; A. GIRARD u. G. CHAUDRON, Compt. rend. **193** (1931), 1418. Überdies ist von G. CHAUDRON auch über diese Fragen auf dem XII. Kongreß der Société de Chimie industrielle, Prag 1932, ein Vortrag gehalten worden. (Erscheint demnächst in einem Sonderheft der „Chimie et Industrie“.)

²⁾ XLI: G. F. HÜTTIG, O. KOSTELITZ u. I. FEHÈR, Z. anorg. u. allg. Chem. **198** (1931), 206, 208. Mit der Untersuchung des Zinkoxyds bzw. von Systemen, an denen Zinkoxyd beteiligt ist, befassen sich in dieser Abhandlungsreihe die Abhandlungen Nr. LVII, LVI, LIV, LIII, LII, LI, L, XLVII, XLIV, XLI und XXXVIII.

somit die gesamte Temperaturbehandlung der bei den niederen Temperaturen hergestellten Präparate mitgemacht. Die Messungen geben somit den Werdegang ein und desselben Präparates; dies ist für die Strenge der Vergleichbarkeit belangvoll.

3. Die Ergebnisse der Messungen

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen der aus Zinkoxyd und Eisenoxyd bestehenden Präparate sind in ähnlicher Form, wie dies bei HÜTTIG und KITTEL (l. c., S. 136, Tabelle 1) erfolgt ist, in der Tabelle 1 mitgeteilt.

Tabelle 1

| Höchste Temp. d. Vorbehandlung = t^0 | Farbe | Schüttgewicht = g | Massenssuszeptibilität $\cdot 10^6 = \chi \cdot 10^6$ bei | | | |
|--|-------|---------------------|---|--------|----------|------------|
| | | | 0,5 A | 1,0 A | 1,5 A | Mittelwert |
| 20 | 7 ng | 1,7796 | 19,33 | 19,33 | 19,33 | 19,33 |
| 300 | 7 ng | 1,6568 | 19,76 | 19,34 | 19,76 | 19,62 |
| 350 | 7 ng | 1,6871 | 20,75 | 20,75 | 20,75 | 20,75 |
| 400 | 8 ng | 1,7466 | 21,47 | 21,23 | 21,47 | 21,39 |
| 450 | 8 lg | 1,5766 | 21,70 | 21,48 | 21,60 | 21,59 |
| 500 | 8 lg | 1,5940 | 21,69 | 21,94 | 21,69 | 21,77 |
| 550 | 8 lg | 1,7063 | 21,98 | 21,85 | 22,02 | 21,95 |
| 600 | 8 ig | 1,6349 | 21,80 | 21,71 | 21,71 | 21,74 |
| 650 | 8 ig | 1,6384 | 47,76 | 47,76 | 47,73 | 47,76 |
| 700 | 4 lg | 1,8180 | 78,38 | 74,07 | 69,36 | inkonst. |
| 750 | 5 ie | 1,8013 | 112,61 | 106,13 | 105,10 | „ |
| 800 | 5 lg | 2,0817 | 147,45 | 142,26 | inkonst. | „ |
| 850 | 5 ng | 2,2715 | 198,52 | 198,15 | 198,15 | 198,26 |
| 900 | 5 ng | 2,1676 | 265,03 | 221,28 | inkonst. | inkonst. |

Für Vergleichszwecke wurden die analogen Messungen an dem reinen Eisenoxydpräparat (also ohne Zinkoxydzusatz) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind wiedergegeben in der Tabelle 2.

Tabelle 2

| t^0 | Farbe | Schüttgewicht = g | $\chi \cdot 10^6$ bei | | | |
|-------|-------|---------------------|-----------------------|-------|-------|------------|
| | | | 0,5 A | 1,0 A | 1,5 A | Mittelwert |
| 20 | 7 pl | 2,2817 | 28,43 | 28,21 | 28,43 | 28,35 |
| 20 | 7 pl | 2,1631 | 28,48 | 28,42 | 28,47 | 28,45 |
| 300 | 8 pi | 2,2967 | 28,55 | 28,55 | 28,86 | 28,65 |
| 400 | 8 pi | 2,2126 | 28,64 | 28,67 | 28,67 | 28,65 |
| 500 | 8 pi | 1,9520 | 28,81 | 28,83 | 28,86 | 28,83 |
| 550 | 7 pl | 2,2373 | 29,79 | 29,75 | 29,69 | 29,77 |
| 600 | 7 pi | 2,0955 | 31,80 | 31,86 | 31,69 | 31,78 |
| 700 | 7 pi | 1,9748 | 32,48 | 32,62 | 32,51 | 32,53 |
| 800 | 8 pi | 1,9357 | 41,06 | 40,86 | 40,50 | 41,00 |
| 800*) | 8 pi | 2,0991 | 31,94 | 32,01 | 31,97 | 31,97 |
| 800*) | 8 pi | 2,0504 | 32,50 | 32,46 | 32,20 | 32,38 |
| 900 | 8 nl | 1,8523 | 33,48 | 33,13 | 33,28 | 33,29 |
| 1000 | 13 nl | 2,0901 | 37,47 | 37,84 | 37,50 | 37,60 |

Alle Messungen wurden sofort nach der Entnahme aus dem elektrischen Ofen und Abkühlen im Exsikkator durchgeführt. Nur die mit *) bezeichneten Werte wurden 24 Stunden nach der Darstellung gemessen.

Die röntgenspektroskopischen Messungen sind in der gewohnten Weise (vgl. z. B. HÜTTIG, RADLER und KITTEL, l. c., S. 444, Diagramm 1) in der Fig. 1 wieder gegeben.

4. Die Diskussion der Ergebnisse

Unter den von uns eingehaltenen Bedingungen zeigt das Zinkoxyd-Eisenoxydgemisch bei dem Erwärmen bis auf etwa 620° keine merklichen Veränderungen in den Eigenschaften. Die magnetische Suszeptibilität steigt ein wenig an (von $19,3 \cdot 10^{-6}$ auf etwa $21,8 \cdot 10^{-6}$, die Schüttgewichte nehmen von 400° aufwärts ab, d. h. das Präparat bläht sich etwas auf), die Farbe ändert sich wenig von Braunviolett nach Violett und das Debyeogramm zeigt keine wesentlichen Veränderungen.

Diejenigen Präparate, welche bis zu den zwischen 620 und 670° liegenden Temperaturen erhitzt wurden, erleiden bereits merkliche Veränderungen. Die magnetischen Suszeptibilitäten beginnen plötzlich zu steigen, so z. B. zeigt unser auf 650° erhitztes Gemisch bereits die magnetische Suszeptibilität $= 47,8 \cdot 10^{-6}$; wichtig ist hierbei, daß aber diese Werte unabhängig von der Feldstärke sind, so daß alle Spekulationen, welche hier ein Gemenge zwischen dem ursprünglich vorhandenen Präparat und den sich erst bei höheren Temperaturen bildenden ferromagnetischen Stoffen annehmen, nicht in Betracht kommen. Die Räumigkeit (= reziprokes Schüttgewicht) hält sich noch in der Nähe seines Maximums. Die Farbe zeigt eine geringfügige Verdunkelung. Das Debyeogramm ist bei dem bei der Temperatur von 650° entstandenen Präparat praktisch identisch mit demjenigen des unverbundenen Gemisches. Nach J. GUILLISSEN

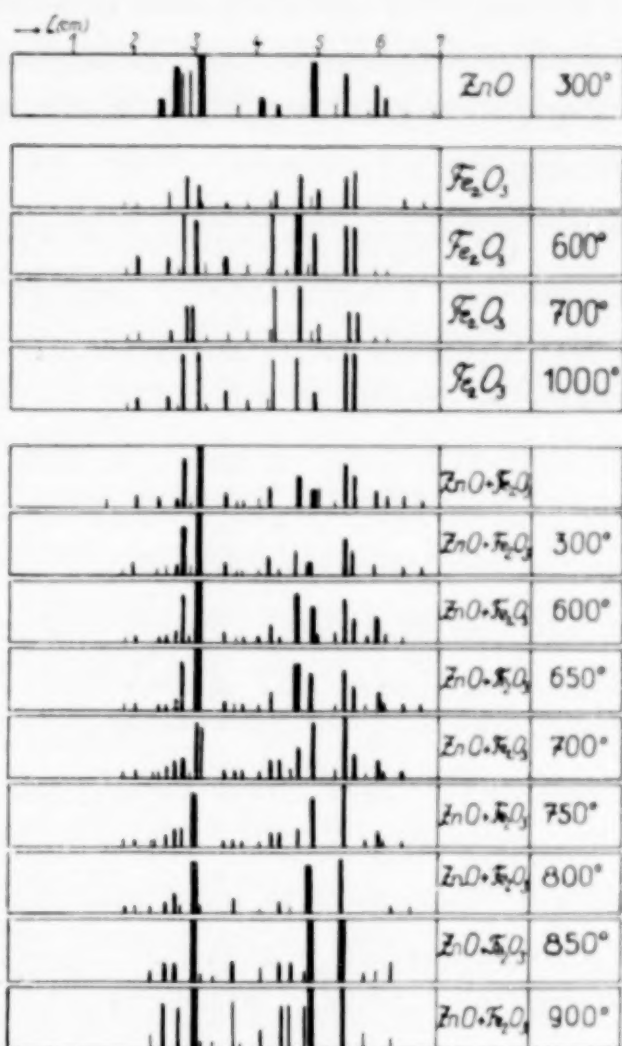


Fig. 1

und P. J. VAN RYSELBERGHE¹⁾ nimmt die Reaktion, die zur Bildung des Zink-Eisenspinells führt von 630° eine merkliche Geschwindigkeit an. Wir können dies insofern bestätigen, als bei diesen Temperaturen sich die beiden Komponenten stark beeinflussen, ohne allerdings noch nachweisbare Mengen des fertigen kristallisierten Spinells zu liefern.

Diejenigen Präparate, welche bis zu den zwischen 670 und 770° liegenden Temperaturen erhitzt wurden, zeigen Ferromagnetismus. Das Schüttgewicht zeigt steigende Tendenz, die Farbe wandelt sich rasch in diejenige des fertig kristallisierten Spinells. In den Debyeogrammen schwächt sich die Intensität der für das Gemisch charakteristischen Linien ab (z. B. $l = 4,7$ cm), statt dessen treten — wenn auch zunächst nur schwach — die für den kristallisierten Spinell charakteristischen Linien auf (z. B. $l = 2,55$ und $l = 2,75$ cm). Man wird also für diese Präparate annehmen können, daß sie in kristallographischer Hinsicht ein Gemenge zwischen Zinkoxyd, Eisenoxyd und dem kristallisierten Spinell darstellen. Sie unterscheiden sich jedoch von einem bloßen — etwa durch Vermischen dieser Bestandteile hergestellten — Gemenge dadurch, daß sie nicht paramagnetisch, sondern ferromagnetisch sind. Die Zwischenzustände, welche der Bildung des fertigen, kristallisierten Spinells vorangehen, sind also für die Eigenart dieser Präparate durchaus entscheidend.²⁾

Unsere oberhalb etwa 770° entstandenen Präparate müssen als Zink-Eisenspinell (= Zinkferrit) angesprochen werden. Diese Präparate sind wieder paramagnetisch; die Suszeptibilität und ebenso auch die Zahl und Schärfe der Linien in den Debyeogrammen nehmen mit steigender Temperatur zu. Daß die Suszeptibilitätskonstanten des bei der höchsten Temperatur hergestellten Präparates eine Abhängigkeit von der Feldstärke zeigen, dürfte wohl schon auf die bekannte teilweise Reduktion des Fe_2O_3 zurückzuführen sein.

¹⁾ J. GUILLISSEN u. P. J. VAN RYSELBERGHE, Trans. Am. elektrochem. Soc. **59** (1931), 95; Chem. Zbl. **1931**, I, 3664; Y. KATO u. T. TAKEI, Trans. Amer. electrochem. Soc. **57** (1930), 16 S.; Chem. Zbl. **1930**, II, 2882.

²⁾ Eine strukturelle Deutung erscheint uns einstweilen verfrüht. Wir verweisen auf die prinzipiellen Darlegungen in der Abhandlungsreihe „Magnetochemische Untersuchungen“ von W. KLEMM u. Mitarbeitern, insbesondere W. KLEMM u. W. SCHÜTH, Z. anorg. u. allg. Chem. **203** (1931), 104, 109. Vgl. auch S. HOLGERSSON u. A. SERRES, Compt. rend. **191** (1932), 35; W. BILTZ u. A. LEMKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1930), 373.

H. FORESTIER und G. CHAUDRON¹⁾ geben die spezifische, magnetische Suszeptibilität des Zinkferrits mit $160 \cdot 10^{-6}$, H. FORESTIER²⁾ mit $1600 \cdot 10^{-6}$ (Irrtum im Stellenwert?), E. F. HERROUN und E. WILSON³⁾ geben für den auf nassem Wege erhaltenen Niederschlag von Zinkferrit den Wert $77 \cdot 10^{-6}$ und nach starkem Erhitzen den Wert von $258 \cdot 10^{-6}$ an. Wir finden für das bei 800° hergestellte Präparat $136,3 \cdot 10^{-6}$, für das bei 850° hergestellte $198,3 \cdot 10^{-6}$. Zweifellos braucht also der Spinell, um in größeren, fertigen, gesunden Aggregaten zu kristallisieren, während langer Zeiten hohe Temperaturen. Die gemessenen höchsten Suszeptibilitätswerte werden diesem Zustand am besten entsprechen, insofern sie nicht durch teilweise Reduktion des Eisenoxys (Auftreten von Ferromagnetismus!) verfälscht sind. Von diesem Standpunkt aus müssen wir unseren Wert $198,3 \cdot 10^{-6}$ als einen unteren Grenzwert für die Suszeptibilität des in größeren Aggregaten kristallisierenden stabilen Zinkferrits ansprechen.

In präparativer Hinsicht wird man feststellen, daß sich dauerhafte Präparate herstellen lassen, die ihrem Wesen nach individuell charakterisierte Zwischenglieder bei der Bildung des Zink-Eisenspinells aus Zinkoxyd und Eisenoxyd sind. Bei den ersten dieser Zwischenstufen sind die Kristallgitter der Ausgangskomponenten im wesentlichen wohl noch erhalten; diese Präparate unterscheiden sich von einem bloßen Gemisch durch eine starke Steigerung der paramagnetischen Eigenschaften, so daß man zur Erklärung eher die Bildung fester Lösungen⁴⁾ als die bloße Wirkung von Phasengrenzflächen heranziehen wird. Auch innerhalb des Systems $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ wird man vielleicht unser Präparat $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (4) (HÜTTIG, RADLER und KITTEL, l. c., S. 443) unter diesem Gesichtspunkt einordnen; hier erscheint allerdings die feste Lösung durch Gitterveränderungen bewiesen. — Die späteren Zwischenstufen sind ferromagnetisch und lassen neben den Ausgangsstoffen bereits die Anwesenheit des Spinellgitters erkennen. In dem System $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ wird man unsere Präparate $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (6) und $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (7) hier einordnen. — Es ist selbstverständlich, daß man auch bei dem

¹⁾ H. FORESTIER u. G. CHAUDRON, Compt. rend. 182 (1926), 779.

²⁾ H. FORESTIER, Ann. chim. phys. [10] 9 (1928), 388.

³⁾ E. F. HERROUN u. E. WILSON, Proc. phys. Soc. 33 (1921), 203.

⁴⁾ Daß die Systeme ZnO/CoO bzw. Co_2O_3 , die einen Spinell bilden, sich auch als feste Lösungen zu vereinigen vermögen, geht hervor aus den Untersuchungen von G. NATTA u. L. PASSERINI, Gazz. chim. Ital. 59 (1929), 620. Vgl. auch J. A. HEDVALL u. T. NILSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. 205 (1932), 425 und die dort zitierte Literatur.

System $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ bei der Suche nach katalytisch interessanten Präparaten — in Analogie mit dem System $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ — dem Zwischengebiet zwischen dem noch unveränderten Gemisch der Ausgangsprodukte und dem fertigen Spinell besondere Beachtung schenken wird. Auch diejenigen Präparate, welche nur noch das Spinellgitter erkennen lassen und paramagnetisch sind, sind noch weitgehender Alterungsvorgänge fähig. In dem System $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ zeigt dies der Vergleich unserer Präparate $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (9), (10) und (11), sowohl in bezug auf die magnetischen, als auch die katalytischen Eigenschaften.¹⁾

¹⁾ Die Literatur über die Darstellung und die Eigenschaften des Zinkferrits ist zusammengestellt in GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl. Band „Eisen“, Teil B, System Nr. 59, Berlin 1932, S. 1099. Die folgenden Arbeiten haben sich inzwischen noch mit dem Zinkferrit beschäftigt:

H. R. HANLEY, C. Y. CLAYTON u. D. WALSH, Techn. Publ. Am. Inst. Mining metallurg. Engin. (1929), 220; S. HOLGERSSON u. A. SERRES; Compt. rend. 19, 135—137; F. MACHATSKI, Z. Kristallogr. 80, 416—426; WIEDE's Carbidwerk Fregung m.b.H. D.R.P. 536548 Kl. 12 n vom 19. Februar 1929; G. L. CLARK, A. ALLY u. A. E. BADGER, Am. Journ. Science (Silliman) [5] 22, 539—546. Mit dem System $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ beschäftigt sich neuerdings die Untersuchung von K. HILD, Z. phys. Chem. A 161 (1932), 305. Es wurden auch die Schmelzdiagramme der an der Spinellbildung beteiligten Systeme bestimmt. Vgl. hierzu die Abhandlungsreihen von H. v. WARTENBERG und Mitarbeitern z. B.: H. v. WARTENBERG u. H. I. RAUSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. 207 (1932), 1.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1932.

Magnetochemische Untersuchungen. VIII.¹⁾**Die Konstitution
einiger einfacher Kobalt- und Nickelverbindungen,
beurteilt auf Grund ihres magnetischen Verhaltens**

Von WILHELM KLEMM und WILHELM SCHÜTH

Mit 6 Figuren im Text

Für die Kupferverbindungen ist früher²⁾ auf Grund ihres magnetischen Verhaltens wahrscheinlich gemacht worden, daß beim Oxyd und Bromid und bei sehr tiefen Temperaturen vielleicht auch beim Chlorid Zwischenstufen zwischen salzartigen und metallischen Verbindungen vorliegen, die sich bei tiefen Temperaturen mehr dem metallischen, bei höheren mehr dem salzartigen Zustand nähern. Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung bestand darin, festzustellen, ob sich ähnliche Aussagen auch für die Verbindungen des zweiwertigen Nickels und Kobalt machen lassen. Wir besprechen im folgenden im ersten Abschnitt die Oxyde und Sulfide, im zweiten die Halogenide; Abschnitt 3 enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse. Im Abschnitt 4 schließlich finden sich einige Bemerkungen über Komplexverbindungen.

I. Oxyde und Sulfide

A. Oxyde. Die Herstellung der Präparate erfolgte in allen Fällen nach den von LE BLANC und Mitarbeitern³⁾ angegebenen Methoden durch thermische Zersetzung von Carbonaten bzw. basischen Carbonaten im Hochvakuum. Da derartige Oxydpräparate sehr dazu neigen, über das Verhältnis MeO hinaus Sauerstoff aufzunehmen, waren die Substanzröhrchen für die magnetischen Messungen direkt an das Zersetzungsgefäß angeschmolzen, so daß nach Beendigung des Abbaues das erhaltene Oxyd in der geschlossenen Apparatur im Hochvakuum in die Meßröhrchen umgeschüttet werden konnte, die dann sofort abgeschmolzen wurden.⁴⁾

¹⁾ VII. Vgl. Z. phys. Chem. im Druck

²⁾ W. KLEMM u. W. SCHÜTH, Z. anorg. u. allg. Chem. **203** (1931), 104.

³⁾ M. LE BLANC u. H. SACHSE, Z. Elektrochem. **32** (1926), 58; M. LE BLANC u. E. MÖBIUS, Z. phys. Chem. **142** (1929), 151.

⁴⁾ Bei der Herstellung des basischen Nickelcarbonats erwies es sich als zweckmäßig, das Präparat möglichst locker zu halten, was durch Trocknen des feuchten Produktes bei Zimmertemperatur im Vakuum über Schwefelsäure er-

Zur Prüfung der Reinheit der erhaltenen Präparate wurden Bestimmungen des aktiven Sauerstoffes und des CO_2 -Gehaltes ausgeführt. Ersterer war in keinem Falle nachzuweisen; die CO_2 -Gehalte sind in Tabelle 1 angegeben, sie übersteigen nur in einem Falle 0,15%. Der Eisengehalt unserer Präparate betrug weniger als $10^{-2}\%$. Selbst wesentlich größere Mengen würden weder bei den Oxyden noch bei den Halogeniden merkliche Störungen verursachen, da der Magnetismus der Eisenverbindungen von dem der entsprechenden Nickel- und Kobaltverbindungen nicht wesentlich verschieden sein dürfte.

Nickeloxyd. Die Ergebnisse der magnetischen Messungen an NiO sind aus Tabelle 1 zu ersehen. Zunächst zeigt sich, daß die Werte feldstärkenabhängig sind.

Tabelle 1
NiO-Präparate

| | Darstellung | % CO_2 | Farbe | $t^\circ \text{C}$ | $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ bei H_{max} (GAUSS) | | | |
|---|---|-----------------|-------|--------------------|---|-------|------|------|
| | | | | | 1020 | 2040 | 2960 | 3630 |
| A | Aus Carbonat, bei $400-450^\circ \text{C}$ | 0,4 | gelb | 20 | — | 3900 | — | 2790 |
| | | | | 315 | — | 2545 | — | 1880 |
| | | | | 350 | — | 1010 | — | 979 |
| | | | | 390 | — | 905 | — | 926 |
| B | Desgleichen, bei 450° dargestellt | $\leq 0,1$ | „ | 20 | — | 11350 | 8810 | — |
| | | | | 220 | — | 9790 | 7440 | — |
| | | | | 315 | — | 7620 | 5710 | — |
| | | | | 340 | — | 4930 | 3860 | — |
| | | | | 370 | — | 1310 | 1255 | 1240 |
| | | | | 400 | — | 1665 | 1130 | 1105 |
| C | Desgleichen, bei $350-400^\circ$ dargestellt | 0,15 | „ | 470 | — | 1060 | 1040 | 1030 |
| | | | | 20 | — | 11300 | 8900 | — |
| | | | | 315 | — | 7050 | 5660 | 4720 |
| | | | | 340 | — | 3080 | 2620 | 2520 |
| D | Im Quarzgerät bei etwa 500° zersetzt | 0,0 | „ | 350 | — | 1910 | 1750 | 1670 |
| | | | | 365 | — | 1260 | 1200 | 1170 |
| | | | | 20 | 18450 | 13100 | — | — |
| | | | | 220 | 16200 | 11200 | 8520 | — |
| E | Dasselbe Präparat $2\frac{1}{2}$ Stunden bei 750°C getempert | 0,0 | grün | 300 | 12900 | 8900 | 6630 | — |
| | | | | 430 | 1120 | 1060 | 1020 | 985 |
| | | | | 20 | 21500 | — | — | — |
| F | Nach Zersetzung 4 Stdn. bei 750°C getempert | 0,0 | „ | 310 | 17000 | 11050 | — | — |
| | | | | 400 | 1160 | 1130 | — | 1020 |
| | | | | 20 | 15150 | — | — | — |
| | | | | 220 | 14550 | — | — | — |
| | | | | 315 | 10600 | 6690 | — | — |
| | | | | 410 | 1040 | 985 | 964 | 956 |

Zur Messung feldstärkenabhängiger Suszeptibilitäten ist die von uns verwendete Röhrenmethode an sich wenig geeignet; die Angabe eines χ -Wertes reicht wurde. Beim Trocknen des feuchten Carbonats bei 80° im Trockenschrank erhielt man ein stark zusammengebackenes Präparat, das sich etwa 450° nur schwer vollständig zersetzte.

auf Grund einer solchen Messung ist an sich nicht möglich, und man dürfte korrekterweise nur die auf die Röhren ausgeübten Zugkräfte angeben. Die von uns angegebenen χ -Werte sollen aber auch nur bedeuten, daß auf die Substanz dieselbe Zugkraft ausgeübt worden ist wie auf einen rein paramagnetischen Stoff der gleichen, feldstärkenunabhängigen Suszeptibilität. Wir haben dieser — physikalisch wenig sinnvollen — Darstellung den Vorzug gegeben, weil man die Größenordnung der Magnetisierungskoeffizienten auf diese Weise wenigstens einigermaßen übersehen kann.

Tabelle 1 und Fig. 1 zeigen weiterhin, daß die Temperaturabhängigkeit des Magnetismus bemerkenswert ist: Zwischen Zimmertemperatur und 300° C

fallen die χ -Werte nur wenig, zwischen 300 und 360° ist der Abfall sehr stark, oberhalb dieses Bereiches schließlich wird die Abnahme mit steigender Temperatur wieder sehr gering. Dieses Verhalten erinnert sehr stark an ferromagnetische Stoffe. Merkwürdigerweise liegt der „Curiepunkt“ des NiO bei fast der gleichen Temperatur wie der des Nickelmetalls selbst. Es bedarf wohl keines besonderen Hinweises, daß es nach der Art der Darstellung ausge-

geschlossen ist, daß unsere NiO-Präparate metallisches Nickel enthalten.

Schließlich zeigt Tabelle 1, daß trotz weitgehend ähnlicher Darstellungsbedingungen die Suszeptibilitäten von Präparat zu Präparat verschieden sind.

Um einen Eindruck zu vermitteln, wieweit die hier gefundenen Absolutwerte der Suszeptibilitäten von NiO mit den für salzartige Verbindungen geltenden Werten übereinstimmen, sind in Fig. 1 die unter der Annahme der Gültigkeit des CURIE'schen Gesetzes für eine effektive BOHR'sche Magnetonenzahl¹⁾ von 3,2 — wie sie sich bei den salzartigen Nickelverbindungen findet — berechneten Suszeptibilitäten eingetragen. Man erkennt, daß die für das Oxyd gefundenen Werte bei tieferen Temperaturen meist höher, oberhalb des Curiepunktes tiefer liegen als die für salzartigen Aufbau berechneten. Die Größenordnung ist jedoch die gleiche.

Beim Erhitzen auf 700—800° geht die schmutziggelbe Farbe des Oxyds in ein leuchtendes Grün über. Derartige grüne NiO-Präparate

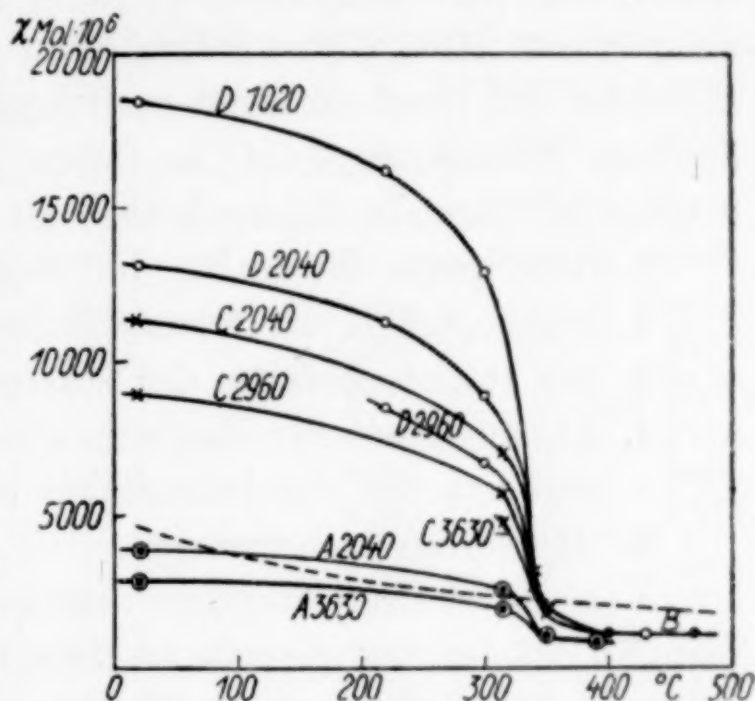


Fig. 1. NiO-Präparate. D₁₀₂₀ bedeutet: Präparat D bei $H_{\max.} = 1020$ GAUSS. Die gestrichelte Linie gibt die bei salzartigen Ni-Verbindungen gefundenen Werte

¹⁾ Über die Definition vgl. S. 44.

sind schon des öfteren beschrieben worden. In magnetischer Hinsicht unterscheiden sie sich, wie Tabelle 1 zeigt, nicht nennenswert von den gelben Oxyden; wenn auch ihre Suszeptibilitäten etwas größer sind, so tritt doch bezüglich der Feldstärken- und Temperaturabhängigkeit keine nennenswerte Veränderung ein.

Eine Einordnung des NiO in das übliche Schema: Dia-, Para- und Ferromagnetismus ist nicht ohne weiteres möglich. Die Schwierigkeit liegt vor allem darin, daß sich eine scharfe Abgrenzung der ferro- und paramagnetischen Stoffe gegeneinander zur Zeit kaum durchführen läßt, insbesondere dann nicht, wenn man auf das Ursächliche der Erscheinungen zurückgehen will. Bleibt man bei dem äußeren Erscheinungsbild, so lassen sich für die typischen Ferromagnetika folgende Eigenschaften als charakteristisch angeben:

1. Sehr große Werte für die Magnetisierbarkeit.
2. Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke.
3. Ein starkes Abfallen der Suszeptibilität beim „Curiepunkt“.
4. Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit¹⁾ von der Korngröße und anderen von der kristallinen Struktur abhängigen Faktoren.
5. Hysteresiserscheinungen.

Von diesen Erscheinungen finden wir drei, nämlich 2., 3. und 4., beim NiO wieder; nur die erste und letzte Bedingung sind nicht erfüllt. Es erscheint demnach berechtigt, NiO als ein Übergangsglied zwischen para- und ferromagnetischen Stoffen zu bezeichnen.

Kobaltoxyd. Zeigten sich schon beim NiO von Präparat zu Präparat verschiedene Suszeptibilitäten, so daß man einen bestimmten Wert für die Suszeptibilität von NiO zur Zeit überhaupt nicht angeben kann, so sind die Verhältnisse beim CoO noch viel unübersichtlicher. Hier unterscheiden sich die χ -Werte unserer einzelnen Präparate im Verhältnis 1:6, ohne daß es uns gelungen wäre, durch Variation der Darstellungsbedingungen Aufschluß über die Faktoren zu bekommen, die diese Verschiedenheiten bedingen. Man erkennt das völlig unübersichtliche Verhalten aus den Versuchen 1, 2, 3, 4a und 5a der Tabelle 2. Alle diese Präparate sind aus dem gleichen Carbonat bei sehr ähnlichen Bedingungen hergestellt, die χ -Werte und ihre Feldstärkenabhängigkeit wechseln jedoch von Präparat zu Präparat.

Die Versuchsreihen 4 und 5 sollten einen Anhalt darüber geben, wie eine thermische Nachbehandlung der Präparate, die jeweils an der gleichen Probe im Meßröhrchen selbst erfolgte, den Magnetis-

¹⁾ Bei Feldstärken, die nicht zur Sättigung ausreichen!

mus beeinflußt. Dieses Erhitzen auf höherer Temperatur hatte meist eine geringe Erniedrigung der Suszeptibilität zur Folge, jedoch waren diese Veränderungen gering gegenüber dem großen Unterschied von Präparat zu Präparat.

Tabelle 2
CoO-Präparate

| Nr. | Behandlung | $t^{\circ}\text{C}$ | $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ bei H_{max} (GAUSS) | | | |
|-----|--|---|---|----------------------|-------|---------------|
| | | | 495 | 765 | 1020 | 1510 |
| 1 | Dargestellt bei 450°C | 20 | 25900 | — | 21350 | — |
| 2 | „ „ 720°C | 20 | 49500 | 48100 | — | — |
| 3 | „ „ 830°C | 20 | — | — | 14400 | 13800 |
| 4a | Nach Zersetzung bei 450°C | 20 | — | — | 57600 | 48400 |
| 4b | 6 Stdn. bei 500°C getempert | 20 | — | — | 48500 | 44100 |
| 4c | 3 Stdn. bei 600°C getempert | 20 | — | — | 49800 | 44800 |
| 5a | Nach Zersetzung bei 350°C $1/2$ Stde. bei 400°C getempert | 20 | — | 11300 | — | 9810 |
| | | 160 | — | 10900 | — | 9450 |
| | | 325 | — | 10200 | — | 8610 |
| 5b | $2\frac{1}{2}$ Stunden bei 500°C getempert | 20 | — | 10300 | — | 9810 |
| | | 190 | — | 9590 | — | 9060 |
| | | 440 | — | 8460 | — | 7950 |
| 5c | $4\frac{1}{2}$ Stunden bei 600°C getempert | 20 | — | 9740 | — | 9300 |
| | | 215 | — | 8700 | — | 8310 |
| | | 250 | — | 8010 | — | 7500 |
| 5d | 4 Stunden bei 800°C getempert | 20 | — | 9000 | — | 8920 |
| | | 200 | — | 7860 | — | 7860 |
| | | 440 | — | 7260 | — | 7040 |
| 6 | Präparat aus neuem basischen Carbonat | | 495 | 1020 | 2040 | 3630 GAUSS |
| | | —182 | — | — | 9660 | 8770 |
| | | — 78 | — | — | 10100 | 9060 |
| | | 20 | — | — | 10300 | 9600 |
| | | 235 | — | — | 8850 | 8400 |
| | | 405 | — | — | 8020 | 7420 |
| 7 | 1. Präparat aus Kobaltspat von A. LEMKE | —182 | 17600 | 13250 | — | — |
| | | — 78 | 18200 | 14000 | — | — |
| | | 20 | 18950 | 14700 | — | — |
| | | 235 | 18000 | 14100 | — | — |
| | | 390 | 17300 | 12500 | — | — |
| 8 | 2. Präparat aus CoCO_3 „LEMKE“, CO_2 haltig | 20 | 75000 ¹⁾ | — | — | — |
| 9 | Präparat Nr. 8 nach völligem Zersetzen bei Glühhitze | 1. Messung | 20 | 242500 ¹⁾ | — | — |
| | | | 410 | 254500 ¹⁾ | — | — |
| | | In 1%iger Verdünnung mit SiO_2 | — 78 | — | — | 166000 |
| | | | 20 | 296000 ¹⁾ | — | 147500 |
| | | | 20 | — | — | 162000 |
| | | | 410 | — | — | 165000 |
| | | | | | | 143000 |

¹⁾ Bei 300 GAUSS.

Schließlich wurde auch das Ausgangsmaterial variiert, indem man statt des sehr feinteiligen, gefällten Carbonats nahezu millimeter-große, wohl ausgebildete Kobaltspatkristalle zersetzte, die Herr A. LEMKE¹⁾ zu anderen Zwecken synthetisch hergestellt hatte. Das so gewonnene CoO war nicht gelbgrünlich, wie die anderen Präparate, sondern es bildete schwarzgefärbte Pseudomorphosen nach den ursprünglichen Spatkristallen.²⁾ Die Suszeptibilität eines so erhaltenen Präparates fügte sich den für die Oxyde aus gefälltem Carbonat erhaltenen χ -Werten sehr gut ein.

Bei einem zweiten Versuch erhielten wir jedoch sehr merkwürdige Ergebnisse: Das bei der Zersetzung erhaltene Produkt zeigte bei $H_{\max} = 300$ Gauss ein χ_{Mol} von $75000 \cdot 10^{-6}$ und besaß damit schon eine viel höhere Suszeptibilität als alle vorher gemessenen Präparate. Bei näherer Untersuchung zeigte sich, daß dieses Oxyd noch nicht ganz carbonatfrei war, und wir hielten es immerhin für möglich, daß der hohe Magnetismus mit dieser unvollständigen Zersetzung zusammenhinge.³⁾ Das Präparat wurde daher bei Rotglut vollständig zersetzt, und wir erwarteten, jetzt eine niedrigere Suszeptibilität zu finden. Das war jedoch nicht der Fall; es ergab sich vielmehr ein noch größerer Wert als vorher.⁴⁾ Die Feldstärkenabhängigkeit war trotzdem nur wenig größer als die der anderen Präparate, deren Suszeptibilität nur ein Zehntel des hier gefundenen Wertes betrug.

Selbst wenn man von diesem zuletzt beschriebenen Oxyd absieht, so muß man doch die Erfahrungen über die Reproduzierbarkeit dahin zusammenfassen, daß zur Zeit noch unkontrollierbare Umstände Unterschiede im magnetischen Verhalten des CoO bedingen, die ganz ungewöhnlich groß sind. Es ist also hier noch weniger als beim NiO möglich, einen bestimmten Absolutwert für die Suszeptibilität und die Feldstärkenabhängigkeit anzugeben.

Zum Vergleich mit den hier für CoO gefundenen Absolutwerten sind die für salzartige Verbindungen zu erwartenden in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Bei salzartigem Charakter ($\mu_{\text{eff.}} = 5$ BOHR'sche Magnetonen)
wäre für CoO zu erwarten:

| bei $t^{\circ}\text{C}$ | $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ | bei $t^{\circ}\text{C}$ | $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ |
|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| — 182 | 35500 | 200 | 6700 |
| 20 | 11000 | 400 | 4800 |

¹⁾ Vgl. Dissertation Hannover 1930.

²⁾ In diesen Produkten ließ sich trotz der schwarzen Farbe aktiver Sauerstoff nicht nachweisen, nicht einmal nach wiederholter Berührung mit der Luft.

³⁾ Hochmagnetische Zwischenstufen konnten kürzlich bei der thermischen Zersetzung des Nontronits festgestellt werden; vgl. W. GEILMANN, W. KLEMM u. K. MEISEL, Naturwissenschaften 20 (1932), 639.

⁴⁾ Infolgedessen konnte die Messung überhaupt nur nach starker Verdünnung mit Quarzsand vorgenommen werden.

Die Größenordnung der Werte stimmt mit den für CoO gefundenen einigermaßen überein; zwar sind die Suszeptibilitäten von CoO meist höher, doch würden die für H_∞ extrapolierten Werte in vielen Fällen erheblich kleiner sein als die für salzartiges Verhalten zu erwartenden.

Während die Absolutwerte ein den Salzen entsprechendes Verhalten immerhin noch möglich erscheinen lassen, so wird diese Auffassung jedoch nicht nur durch die auch hier vorhandene Abhängigkeit von der Feldstärke, sondern vor allem auch durch den Temperaturverlauf der Suszeptibilitäten unmöglich gemacht. Fast durchweg ist nämlich χ von der Temperatur nahezu unabhängig; zwischen 90 und 300° abs. steigt es meist ein wenig, bei höheren Temperaturen fällt es wieder etwas ab; von einer auch nur annähernden Erfüllung des CURIE'schen Gesetzes kann gar keine Rede sein.

Wir glauben daher, daß auch beim CoO ein Übergang von para- zu ferromagnetischen Erscheinungen vorliegt, wenn wir auch in dem von uns untersuchten Temperaturbereich einen Curiepunkt — wie beim NiO — nicht beobachtet haben.

Das magnetische Verhalten von NiO und CoO dürfte im inneren Zusammenhang mit den Beobachtungen stehen, die im Leidener Laboratorium¹⁾ bei sehr tiefen Temperaturen an wasserfreien Halogeniden (und Sulfaten) gemacht worden sind. Die Suszeptibilitäten von CrCl_3 , FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 und CuSO_4 erwiesen sich nämlich im Temperaturgebiet des flüssigen Wasserstoffs durchweg als feldstärkenabhängig. Beim NiCl_2 und CoCl_2 nimmt die Suszeptibilität mit der Feldstärke zu, bei CrCl_3 und CuSO_4 fällt sie. Ganz besonders eigenartig verhält sich FeCl_2 ; seine Suszeptibilität steigt mit wachsender Feldstärke zunächst an, um später wieder abzunehmen. Das Maximum verschiebt sich dabei etwas mit der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit des Magnetismus ist durchweg gering.

Man erkennt ohne weiteres, daß diese Erscheinungen in vielem dem entsprechen, was wir beim NiO und CoO gefunden haben. Es ist zu vermuten, daß es sich dabei um irgendwelche Wechselwirkungen im Gitter handelt, deren theoretische Deutung im einzelnen noch aussteht. Daß bei den von uns untersuchten Oxyden Erscheinungen, die bei den Chloriden nur bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet wurden, bei Temperaturen von mehreren hundert Grad abs. auftreten, dürfte damit zusammenhängen, daß wegen des kleinen Volumens und der hohen Ladung des Anions die Ionen einander

¹⁾ Vgl. z. B. die Zusammenstellung von C. I. GORTER, Paramagnetische Eigenschaften von Salzen, Archiv Teyler III, 7 (1932), 183.

hier sehr nahe kommen und daß infolgedessen sehr starke, gegenseitige Wechselwirkungen auftreten.¹⁾ Es wäre sehr interessant, die Fluoride zu untersuchen, die sich zwischen Chloriden und Oxyden einreihen dürften. Eine entsprechende Untersuchung ist in Angriff genommen.

B. Sulfide. Die Sulfide von Kobalt und Nickel zeigen in ihrem ganzen Verhalten ausgesprochen metallischen Charakter; auch ihr Magnetismus entspricht dem vollkommen. Die beiden Sulfide verhalten sich nämlich ganz so wie das ebenfalls metallische CuS; ihre Suszeptibilitäten sind sehr klein und nur sehr wenig temperaturabhängig.²⁾ Allerdings verschwindet der Magnetismus nicht ganz so weitgehend wie beim CuS; es verbleibt ein sehr geringer, meist etwas feldstärkenabhängiger Paramagnetismus, dessen Absolutbetrag sich von Präparat zu Präparat und je nach der Vorbehandlung etwas ändert.

An Einzelheiten ist zu unseren Messungen, die in Tabelle 4 verzeichnet sind, folgendes zu bemerken.

Präparatives. Die in Tabelle 4 aufgeführten NiS-Präparate 1—3 und die CoS-Präparate 1 und 2 wurden aus den im stöchiometrischen Verhältnis eingewogenen reinen Komponenten in hochevakuierten, kleinen Quarzgefäßen synthetisiert und durch etwa einstündiges Erhitzen bei 900° C homogenisiert. Die Reaktion erfolgte beim NiS wesentlich glatter als beim CoS. Bei der zweiten NiS-Schmelze sprang leider das Quarzrohr beim Festwerden des Inhalts, so daß ein nochmaliges Durchschmelzen nicht mehr möglich war. Ein kleiner Anteil

¹⁾ Es sei hier daran erinnert, daß auch bei CuO Maximum der Suszeptibilität bei sehr viel höheren Temperaturen liegt als beim CuCl₂ und CuBr₂; vgl. dazu W. KLEMM u. W. SCHÜTH, Z. anorg. u. allg. Chem. **203** (1931), 104.

²⁾ Das Fehlen von Paramagnetismus nennenswerter Größe bei den von uns untersuchten Sulfiden von sehr weitgehend metallischem Charakter ist übrigens keineswegs selbstverständlich. Denn es bedeutet ja, daß in das Elektronengas Ionen ohne nennenswertes magnetisches Moment eingebettet sind. Die S-Ionen dürften demnach als S⁴⁺- oder S⁶⁺-Ionen vorhanden sein. Welche Art von Ionen die Metalle bilden, ist sehr schwer zu sagen. Die an sich naheliegende Auffassung, daß die 18-Elektronenkonfiguration mit Hilfe der Elektronen des Anions aufgefüllt wird, bereitet zwar beim Cu keine Schwierigkeiten, da es sich dann um Cu⁺-Ionen handeln würde. Beim Ni würden dabei ungeladene Atome, beim Co einfach negativ geladene Ionen gebildet werden. Das scheint mit der allgemeinen Auffassung des metallischen Zustandes kaum vereinbar. Andererseits verlangt die zweite Möglichkeit für das Auftreten unmagnetischer Ionen der Metalle, nämlich die Bildung einer Edelgaskonfiguration (bzw. einer Edelgaskonfiguration + zwei s-Elektronen), so hohe positive Ladungen — beim Cu z. B. +11 bzw. +9 — daß auch sie nicht sehr wahrscheinlich erscheint. Wir müssen die Beantwortung dieser Fragen daher noch offen lassen. Bei den „metallischen“ Bromiden, Jodiden usw. liegen die Verhältnisse natürlich analog.

Tabelle 4. Nickel- und Kobaltsulfide

| Nr. | Zusammen- setzung | $t^{\circ}\text{C}$ | $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ bei $H_{\text{max}}^{1)}$ | | Nr. | Zusammen- setzung | $t^{\circ}\text{C}$ | $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ bei $H_{\text{max}}^{1)}$ | | | |
|------------------|-----------------------------|---------------------|---|------|------------------|---|---------------------|---|------|-----|-----|
| | | | 2040 | 3630 | | | | 2040 | 3630 | | |
| | | | GAUSS | | | | | GAUSS | | | |
| A. NiS-Präparate | | | | | A. NiS-Präparate | | | | | | |
| 1 | 64,3 $\%$ Ni $^2)$ | — 191 | 276 | 238 | 4 | NiS _{1,015} Präparat von VOIGT | 20 | 261 | 238 | | |
| | | — 78 | 244 | 210 | | | 235 | 193 | 165 | | |
| | | 20 | 248 | 211 | | | 290 | 127 | 114 | | |
| | | 220 | 220 | 173 | | | 340 | 123 | 111 | | |
| | | 410 | 230 | 230 | | | 395 | 243 | 227 | | |
| | | 20 | 319 | 288 | | | 20 | 218 | 187 | | |
| | | 220 | 181 | 152 | B. CoS-Präparate | | | | | | |
| | | 400 | 230 | 227 | 1 | Durch Ein- waage ge- geben | — 78 | 225 | 221 | | |
| | | 20 | 280 | 260 | | | 20 | 227 | 225 | | |
| 260 | 160 | 148 | 220 | 235 | | | 236 | | | | |
| 420 | 194 | 179 | 315 | 250 | | | 238 | | | | |
| 20 | 151 | 144 | 415 | 266 | | | 251 | | | | |
| 2 | 65,5 $\%$ Ni 34,5 $\%$ S | 260 | 133 | 127 | 2 | Desgl. | 20 | 267 | 261 | | |
| | | 400 | 170 | 174 | | | 220 | 265 | 253 | | |
| | | 20 | 141 | 141 | | | 400 | 268 | 270 | | |
| | | 3 | 64,2 $\%$ Ni 35,6 $\%$ S | 20 | 218 | 190 | 3 | CoS _{L112} Präparat von VOIGT | 20 | 557 | 513 |
| | | | | 280 | 197 | 166 | | | 250 | 436 | 417 |
| 420 | 225 | | | 220 | 290 | 443 | | | 413 | | |
| 20 | 318 | | | 282 | 345 | (456) | | | 407 | | |
| 285 | 185 | | | 152 | 425 | 434 | | | 402 | | |
| 305 | 177 | | | 144 | 20 | 613 | | | 538 | | |
| 330 | 185 | | | 138 | | | | | | | |
| 360 | 131 | | | 116 | | | | | | | |
| 385 | 163 | | | 156 | | | | | | | |
| 20 | 200 | | | 167 | | | | | | | |
| — 78 | 216 | | | 175 | | | | | | | |
| 20 | 208 | | | 169 | | | | | | | |

des Schwefels war — wie meist — bei der ersten Schmelze noch nicht umgesetzt worden; so erklärt es sich, daß die Analyse der zur Messung verwandten Probe einen etwas zu hohen Nickelgehalt ergab. Bei der Darstellung eines dritten Präparates wurde deshalb das Ni-S-Gemisch in einem besonderen Quarztiegelchen in eine weitere Quarzbirne eingesetzt, die dann evakuiert und abgeschmolzen wurde. Auf diese Weise konnte ein Springen des Reaktionsgefäßes dem Präparat nicht mehr gefährlich werden. Bei diesem Präparat wurde etwas mehr als die berechnete Menge Schwefel eingewogen, damit das Sulfid mit Sicherheit kein freies Metall mehr enthielt.

Schließlich wurden noch auf nassem Wege von Herrn A. VOIGT dargestellte und bei etwa 400 $^{\circ}\text{C}$ im Vakuum getemperte Sulfide untersucht (NiS Nr. 4 und CoS Nr. 3), deren Zusammensetzung aus Tabelle 4 zu ersehen ist.

¹⁾ Die Werte sind nicht für den Diamagnetismus korrigiert.

²⁾ Berechnete Zusammensetzung für NiS: 64,66 $\%$ Ni, 35,34 $\%$ S.

Messungsergebnisse. Die Absolutwerte der Suszeptibilität schwanken sowohl beim NiS wie beim CoS etwas von Präparat zu Präparat. Man könnte annehmen, daß dies durch geringe Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung bzw. ungenügende Homogenisierung bedingt sei. Gegen diese Auffassung sprechen jedoch eine ganze Reihe von Gründen. Einmal schließt sich das von A. VOIGT auf nassem Wege dargestellte $\text{NiS}_{1,015}$, das sicher kein freies Metall enthält, unseren NiS-Präparaten durchaus an; nennenswerte Mengen Ni-Metall dürften also auch in unseren NiS-Präparaten nicht vorhanden sein. Das von A. VOIGT dargestellte $\text{CoS}_{1,112}$ gibt zwar einen höheren χ_{Mol} -Wert als die synthetischen CoS-Präparate, enthält aber auch mehr Schwefel. Auf Grund von Messungen, die W. BILTZ und A. VOIGT an noch schwefelreicheren Präparaten angestellt haben, erhält man durch Extrapolation für CoS selbst $\chi_{\text{Mol}} \sim 300 \cdot 10^{-6}$, was mit unseren Werten bestens übereinstimmt. Ferner hat die eben genannte Untersuchung von BILTZ und VOIGT ergeben, daß der Magnetismus der Nickelsulfide sich bei einer Variation des Schwefelgehaltes von NiS bis NiS_2 nicht sehr stark ändert — er steigt nur auf etwas mehr als das Doppelte an — und daß insbesondere eine dem Magnetkies entsprechende hochmagnetische Zwischenstufe nicht besteht. Dem entspricht, daß auch unsere NiS-Präparate 2 und 3, von denen 2 etwas zu wenig, 3 etwas zu viel Schwefel enthält, sich nicht merklich voneinander unterscheiden. Vom CoS zum CoS_2 steigt die Suszeptibilität zwar stärker an (auf fast das 10fache), sicher ist aber auch hier, daß eine ferromagnetische Sulfurierungsstufe nicht besteht. Sehr kleine Mengen eines höheren Sulfids würden sich also auch hier nicht bemerkbar machen.

Es muß also die Veränderlichkeit der Suszeptibilitäten von Präparat zu Präparat andere Gründe haben. Daß es sich hier um ein recht verwickeltes Problem handelt, ergibt sich besonders daraus, daß die Werte in hohem Maße von der thermischen Vorgeschichte abhängen. Wenn wir nämlich nach der Messung bei der höchsten Meßtemperatur die Suszeptibilität bei Zimmertemperatur kontrollierten, fanden wir durchweg etwas andere Werte als vorher (vgl. z. B. die NiS-Präparate 2, 3 und 4). Die nähere Aufklärung dieser Verhältnisse müssen wir uns für später vorbehalten. Vorläufig begnügen wir uns mit diesen qualitativen Feststellungen. Das für uns wichtigste Ergebnis, daß die Suszeptibilitäten der Sulfide nur etwa 3% von denen der Salze betragen, wird durch diese Frage nicht berührt.

Die Abhängigkeit des Magnetismus von der Feldstärke ist im allgemeinen gering; in einigen Fällen waren die Suszeptibilitäten sogar feldstärken-unabhängig. Bei den meisten NiS-Präparaten verschwand eine bei tieferen Temperaturen vorhandene Feldstärkenabhängigkeit zwischen 350 und 400° C. Auch hier lag die Vermutung nahe, daß diese Präparate nicht ganz durchreagiert hatten und noch metallisches Nickel enthielten (Curiepunkt von Ni-Metall 356° C). Wir müssen diese Erklärung aber auch hier verwerfen, da das „nasse“ NiS diese Erscheinung besonders ausgeprägt zeigte.

Die Änderung der Suszeptibilität mit der Temperatur ist durchweg gering, wie besonders die Präparate NiS Nr. 1 und CoS Nr. 1 zeigen. Beim NiS nehmen die χ -Werte bis etwa 350° C meist etwas ab, um oberhalb 400° wieder etwas anzusteigen. Man hat fast den Eindruck, als ob unsere NiS-Präparate in magnetischer Hinsicht ein Gemisch von 2 oder mehr Komponenten darstellen, deren Suszeptibilitäten in verschiedener Weise von der Temperatur abhängen.

Ein geringer Gehalt an metallischem Ni würde auch dieses Verhalten erklären; aber auch hier scheidet diese Erklärung aus, da das gefällte NiS die Erscheinung besonders ausgeprägt zeigte.

Bei CoS fand man einen von Präparat zu Präparat verschiedenen Temperaturverlauf: Beim Präparat Nr. 1 steigen die Werte etwas mit der Temperatur, bei Nr. 2 sind sie temperaturunabhängig und bei Präparat 3 fallen sie etwas. Die nähere Aufklärung dieser Einzelheiten muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Zusammenfassend können wir also über die Verbindungen des zweiwertigen Nickels und Kobalts mit Sauerstoff und Schwefel folgendes aussagen:

Die Oxyde zeigen ein kompliziertes Verhalten, das auf Zwischenzustände zwischen Para- und Ferromagnetismus hinweist. Die Sulfide verhalten sich so, wie man es für metallische Verbindungen erwarten würde.

Das Gleiche dürfte für nahezu alle Sulfide der Übergangselemente der allgemeinen Formel MeS gelten. Fig. 2 enthält eine Zusammenstellung der bisher für Zimmertemperatur bekannten Ergebnisse; leider fehlt bei den meisten

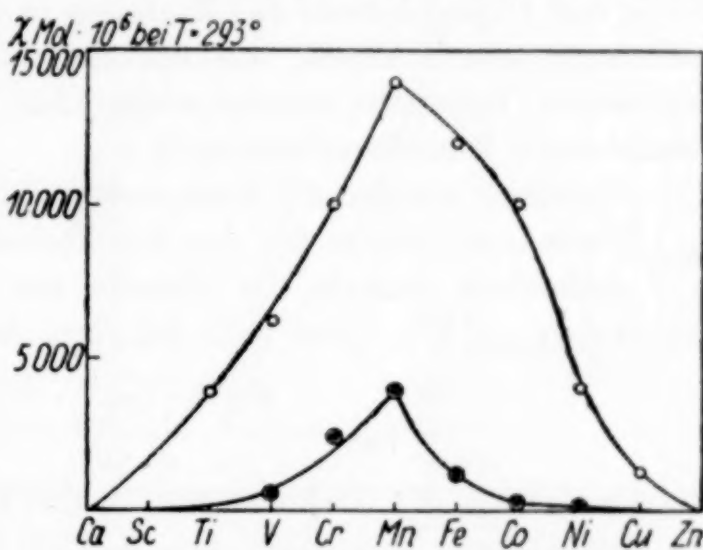


Fig. 2. \odot Sulfide der Formel MeS
 \circ Zweiseitige Ionen in Lösung

Stoffen noch die Untersuchung der Feldstärken- und Temperaturabhängigkeit. Die Bestimmungen der Suszeptibilitäten dürften aber zuverlässig sein. Wie man sieht, sind meist nur noch wenige Prozente des Ionenmagnetismus vorhanden; die Sulfide sind durchweg keine Salze mehr, sondern viel eher den intermetallischen Verbindungen zuzuordnen. Nur beim MnS — und etwas weniger auch beim CrS — findet sich der „Salzmagnetismus“ in stärkerem Maße erhalten; hierauf werden wir später zurückkommen.

II. Halogenide

Bei den Halogeniden war von vornherein ein in so hohem Maße wie bei den Sulfiden auf metallischen Charakter hindeutendes Verhalten nicht zu erwarten; denn die Halogenide sind in jeder Hinsicht viel mehr salzartig als metallisch. Nur bei den Jodiden, die — zumindest in kompaktem Zustande — schwarz sind, konnte man Übergänge zu metallartiger Bindung erwarten.

Die gefundenen Ergebnisse, bei deren Deutung man allerdings,

wie weiter unten zu besprechen sein wird, außerordentlich vorsichtig sein muß, bestätigten die Erwartungen vollständig: Von den untersuchten Halogeniden des Kobalts und Nickels zeigte, wie später im einzelnen zu begründen ist, nur NiJ_2 in magnetischer Hinsicht einen deutlichen Hinweis auf eine Annäherung an den metallischen Zustand, und auch nur bei den tiefsten Meßtemperaturen. Beim CoJ_2 ist die Abweichung des Magnetismus von dem der salzartigen Verbindungen schon außerordentlich gering geworden; sie liegt aber auch noch in derselben Richtung wie beim NiJ_2 .

Die benutzten Präparate wurden zum Teil durch Entwässerung der Hydrate im HCl -Strom (NiCl_2 , CoCl_2), zum Teil durch thermische Zersetzung der Hexammine im Vakuum dargestellt.¹⁾ Bei den weniger empfindlichen Verbindungen (NiCl_2 und NiBr_2) konnte das Einfüllen in die Meßröhrchen ohne besondere Vorichtsmaßregeln erfolgen; die übrigen wurden zum größten Teil in der geschlossenen Vakuumapparatur umgefüllt. Für CoCl_2 benutzte man die früher beschriebene Einfüllvorrichtung.²⁾

Tabelle 5 enthält die Analysen und Messungsergebnisse. Die angegebenen χ_{Mol} -Werte sind bereits für den Diamagnetismus korrigiert.

Außerdem enthält die Tabelle die BOHR'schen effektiven Magnetonzahlen (μ_{effektiv}).³⁾ Diese sind definiert durch die Gleichung:

$$\mu_{\text{eff.}} = \frac{\sqrt{3 R \cdot (\chi_{\text{Mol}} \cdot T)}}{N \cdot \beta} = 2,84 \cdot \sqrt{\chi_{\text{Mol}} \cdot T};$$

es bedeuten: R die Gaskonstante, N die LOSCHMIDT'sche Zahl und β den Wert des BOHR'schen Magnetons ($= 0,7174 \cdot 10^{-20}$ elektromagnetische Einheiten). $\mu_{\text{eff.}}$ wäre das der gemessenen Suszeptibilität entsprechende magnetische Moment, ausgedrückt in BOHR'schen Magnetonen, wenn das CURIE'sche Gesetz genau erfüllt wäre. Mit der oft üblichen Angabe von WEISS'schen Magnetonen (n) ist $\mu_{\text{eff.}}$ durch folgende Gleichung verbunden: $\mu_{\text{eff.}} \cdot 4,95 = n_{\text{Weiss}}$. Die Angabe von $\mu_{\text{eff.}}$ bedeutet praktisch also das gleiche wie die von uns früher bevorzugte Darstellung des Produktes $\chi_{\text{Mol}} \cdot T$.

Die Übereinstimmung unserer Messungen mit den Literaturwerten ist nicht sehr gut. Beim CoCl_2 liegt der hier gefundene Wert etwas, beim NiCl_2 wesentlich höher als der von WOLTJER⁴⁾ gefundene. Es dürfte sich dabei kaum um Meßfehler handeln; vielmehr scheint es, als ob auch bei den Halogeniden die Absolutwerte des Magnetismus von Zufälligkeiten bei der Darstellung etwas ab-

¹⁾ Es gelang uns nicht, durch Zersetzung von $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ einwandfreie NiCl_2 -Präparate zu erhalten; es bildeten sich stets in mehr oder weniger großem Umfange Nebenprodukte in Form schwarzer Flitter, und die Analysen stimmten nicht gut. Ähnliches hat schon B. FETKENHEUER beobachtet (vgl. seine Dissertation, Berlin 1914, S. 19). Wir haben deshalb beim NiCl_2 die Entwässerung des Hydrats vorgezogen.

²⁾ W. KLEMM u. W. SCHÜTH, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 355.

³⁾ Vgl. H. J. VAN VLECK, „The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities“, Oxford 1932.

⁴⁾ H. R. WOLTJER, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden **16** (1925), 173b.

Tabelle 5

| Sub- stanz | Farbe | Nr. | Analyse | T° | $\chi \cdot 10^6$ | $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ korr. f. Diamagn. | $\mu_{\text{eff.}}$ |
|-------------------|----------------|-----|----------------------------------|-------------|-------------------|---|---------------------|
| NiCl ₂ | gelb- braun | 1 | % Ni gef. 45,40 ber. 45,28 | 195 | 89,3 | 11630 | 4,29 |
| | | | | 293 | 48,2 | 6310 | 3,87 |
| | | | | 493 | 24,5 | 3240 | 3,59 |
| | | | | 673 | 16,8 | 2240 | 3,48 |
| NiBr ₂ | braun | 1 | % Ni gef. 26,66 ber. 26,85 | 195 | 44,0 | 9710 | 3,91 |
| | | | | 293 | 25,4 | 5640 | 3,65 |
| | | | | 493 | 13,5 | 3040 | 3,47 |
| | | | | 673 | 9,3 | 2120 | 3,38 |
| | | 2 | % Br gef. 73,08 ber. 73,15 | 90 | 118 | 25900 | 4,34 |
| | | | | 195 | 42,5 | 9380 | 3,84 |
| | | | | 293 | 26,0 | 5770 | 3,70 |
| | | | | 493 | 13,5 | 3030 | 3,47 |
| NiJ ₂ | schwarz | 1 | % J gef. 81,10 ber. 81,23 | 83 | 25,5 | 8090 | 2,32 |
| | | | | 195 | 17,2 | 5490 | 2,94 |
| | | | | 293 | 12,3 | 3960 | 3,06 |
| | | | | 493 | 7,26 | 2380 | 3,07 |
| | | 2 | % J gef. 81,36 ber. 81,23 | 603 | 6,10 | 2020 | 3,12 |
| | | | | 90 | 26,0 | 8240 | 2,44 |
| | | | | 195 | 17,3 | 5510 | 2,94 |
| | | | | 293 | 12,5 | 4020 | 3,08 |
| | | | | 493 | 7,50 | 2450 | 3,13 |
| | | | | 568 | 6,73 | 2210 | 3,18 |
| CoCl ₂ | blau | 1 | % Cl gef. 54,66 ber. 54,60 | 293 | 95,0 | 12400 | 5,40 |
| | | | | 493 | 52,0 | 6810 | 5,21 |
| | | | | 673 | 37,0 | 4860 | 5,14 |
| CoBr ₂ | grün | 1 | % Br gef. 73,11 ber. 73,05 | 82 | 197 | 43200 | 5,35 |
| | | | | 195 | 87,0 | 19100 | 5,48 |
| | | | | 293 | 58,3 | 12800 | 5,49 |
| | | | | 513 | 31,1 | 6890 | 5,34 |
| | | 2 | % Br gef. 73,03 ber. 73,05 | 91 | 187 | 41000 | 5,49 |
| | | | | 195 | 93,4 | 20500 | 5,68 |
| | | | | 293 | 61,0 | 13400 | 5,63 |
| | | | | 513 | 32,0 | 7100 | 5,41 |
| CoJ ₂ | schwarz | 1 | % J gef. 81,00 ber. 81,16 | 91 | 100 | 31400 | 4,82 |
| | | | | 195 | 51,4 | 16200 | 5,06 |
| | | | | 293 | 34,4 | 10860 | 5,06 |
| | | | | 513 | 19,4 | 6180 | 5,06 |
| | | | | 673 | 14,6 | 4680 | 5,04 |

hängig sind. Das zeigt sich z. B. bei unseren beiden CoBr₂-Präparaten, deren Suszeptibilitäten sich bei Zimmertemperatur um 5% unterscheiden. Beim NiBr₂ und NiJ₂ ließen sich die Werte wesentlich besser reproduzieren.

Der Gang des Magnetismus ist am besten auf Grund der in Fig. 3 aufgetragenen $\log \mu_{\text{eff.}}$ -Werte zu übersehen¹⁾; wir haben die logarithmische Darstellung vorgezogen, weil die prozentualen

¹⁾ Vgl. auch die Darstellung von $1/\chi$ gegen T in Fig. 6, S. 55.

Unterschiede auf diese Weise am richtigsten zum Ausdruck kommen. Man erkennt aus der Figur zunächst noch einmal die Abnahme des Magnetismus der Cupriverbindungen vom Chlorid zum Bromid, Oxyd und Sulfid, worüber früher ausführlich berichtet worden ist. Außerdem hatten wir dort auf Grund des Verhaltens der Ammoniakate nachgewiesen, daß der Magnetismus eines hypothetischen CuJ_2 noch viel niedriger sein müßte als der von CuBr_2 .

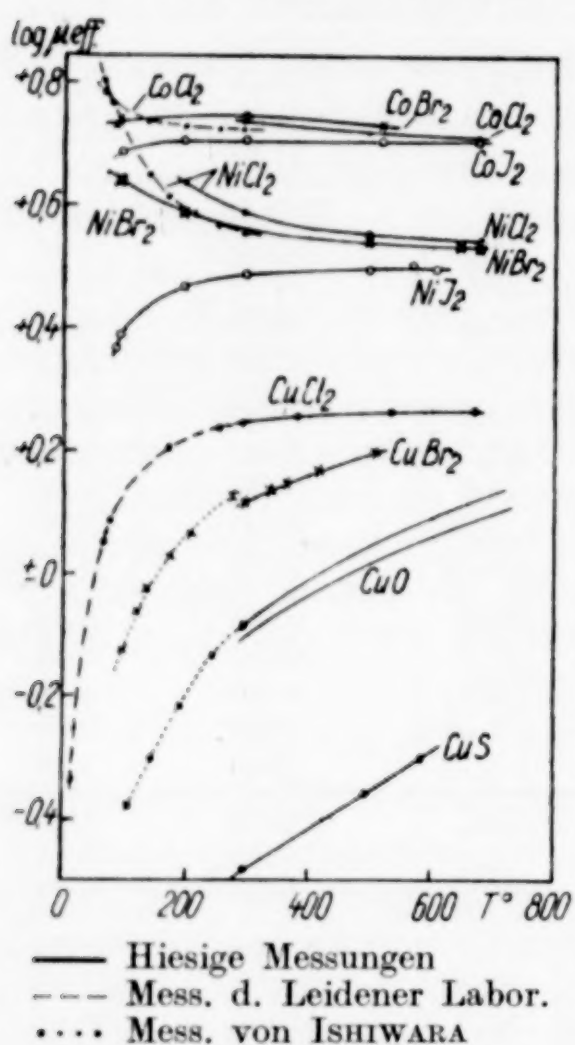


Fig. 3

Ferromagnetismus hinweisen. Ob ähnliches auch beim NiBr_2 der Fall ist, konnten wir nicht untersuchen, da uns Einrichtungen für Messungen unterhalb -195°C nicht zur Verfügung standen. Jedenfalls ist NiBr_2 praktisch als ebenso „salzartig“ anzusprechen wie NiCl_2 . Der Ähnlichkeit im magnetischen Verhalten entspricht ja vollkommen die der Farben.

Das Nickeljodid dagegen, das schon in der Farbe vom Chlorid und Bromid verschieden ist, steht nach seinem magnetischen Verhalten zu diesen beiden Salzen in einem ähnlichen Verhältnis wie

als der von CuBr_2 .

Bei den Nickelverbindungen ergibt sich ein zwar grundsätzlich ähnliches, aber doch stark verschobenes Bild. Hier findet sich nämlich zwischen NiCl_2 und NiBr_2 kein nennenswerter Unterschied mehr, erst das Jodid weicht von dem Verhalten der salzartigen Verbindungen ab. Beim Nickelchlorid und -bromid steigen die $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte mit fallender Temperatur, d. h. es treten bei tiefen Temperaturen höher magnetische Zustände auf als bei hohen Temperaturen. Das hängt wahrscheinlich mit einer Term aufspaltung infolge der Wirkung der Gitternachbarn zusammen.¹⁾ NiCl_2 weist bei sehr tiefen Temperaturen Anomalien auf²⁾, die vielleicht auf einen Übergang zum

¹⁾ Vgl. dazu die ausgezeichnete Darstellung: „Paramagnetische Eigenschaften von Salzen“ von C. J. GORTER (Arch. Teyler III, 7 (1932), 183), wo die hier bestehenden Möglichkeiten ausführlich und kritisch besprochen sind.

²⁾ Vgl. dazu S. 39.

das CuBr_2 zum CuCl_2 . Insbesondere bei tiefen Temperaturen ist der Magnetismus merklich kleiner als bei dem „salzartigen“ NiCl_2 und NiBr_2 . Auf Grund der Erfahrungen beim NiS müssen wir annehmen, daß ein rein metallisches NiJ_2 unmagnetisch sein würde. Da schon die schwarze Farbe des NiJ_2 auf ein „metallisches“ Verhalten hinweist, glauben wir, daß auch das Absinken des Magnetismus des NiJ_2 bei tiefen Temperaturen auf einen beginnenden Übergang in den metallischen Zustand zurückzuführen ist.

Bei höheren Temperaturen hingegen konvergieren die Kurven aller drei Halogenide zu einem $\mu_{\text{eff.}}$ -Grenzwert von etwa 3,3 BOHR-schen bzw. 16,5 WEISS'schen Magnetonen, was gut mit den an Lösungen erhaltenen Werten übereinstimmt.

Waren schon bei den Nickelhalogeniden die Unterschiede bei einer Variation des Anions kleiner als bei den Kupferverbindungen, so verschwinden sie bei den Kobalthalogeniden nahezu ganz. Das Verhalten ist im einzelnen hier allerdings ziemlich unübersichtlich. Der Gang des Magnetismus des CoBr_2 mit der Temperatur ist von dem des CoCl_2 deutlich verschieden und schließt sich mehr dem des CoJ_2 an. Auch in der Farbe unterscheidet sich ja CoBr_2 vom CoCl_2 , während NiBr_2 ebenso gefärbt ist wie NiCl_2 . Eine Erklärung für diese feineren Unterschiede kann zur Zeit noch nicht gegeben werden.¹⁾

Besonders interessiert auch hier die Frage, ob sich beim Jodid Übergänge in den metallischen Zustand finden. In der Tat findet sich bei sehr tiefen Temperaturen ein sehr geringer Abfall der χ -Werte, der vielleicht in diesem Sinne gedeutet werden könnte. Der Effekt ist aber sicher sehr viel kleiner als beim NiJ_2 ; dem entspricht auch, daß man vom CoJ_2 eine gelbe, salzartige Form herstellen kann²⁾, bei der also auch der letzte Hinweis auf den metallischen Zustand, die dunkle Farbe, fehlt.

Auch bei den Kobalthalogeniden konvergieren die in Abhängigkeit zur Temperatur aufgetragenen Magnetismuswerte bei höheren Temperaturen zu dem gleichen Grenzwert, der etwa 5,2 BOHR'schen oder 25,5 WEISS'schen Magnetonen entspricht, was mit den Erfahrungen an Lösungen wiederum im besten Einklang ist.

¹⁾ Auch in Lösungen zeigen die Kobaltsalze bekanntlich ein recht kompliziertes Verhalten [vgl. dazu z. B. H. FAHLENBRACH, Ann. Phys. (5) **13** (1932), 265; **14** (1932), 521]. Bezüglich der von FAHLENBRACH gegebenen Auswertung seiner Ergebnisse teilen auch wir die von GORTER [Phys. Ztschr. **33** (1932), 14] geäußerten Bedenken.

²⁾ E. BIRK u. W. BILTZ, Z. anorg. Chem. **128** (1923), 45.

Es muß nachdrücklichst betont werden, daß die von uns gegebene Erklärung, das Absinken des Magnetismus bei Verbindungen wie CuO , CuBr_2 oder NiJ_2 bei tiefen Temperaturen hänge mit einem Übergang in den metallischen Zustand zusammen, nur eine von den vorhandenen Möglichkeiten darstellt, und daß man diese Erklärung sicherlich nicht in allen Fällen anwenden kann. So zeigen z. B. die wasserfreien Sulfate von Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan — im Gegensatz zu den stark wasserhaltigen Verbindungen, wie den Alaunen, die, abgesehen von den Kobaltverbindungen, das CURIE'sche Gesetz streng befolgen — durchweg negative Θ -Werte, wenn man die Suszeptibilitäten nach dem WEISS'schen Gesetz $\chi \cdot (T - \Theta) = \text{const.}$ darstellt. Auch bei diesen Stoffen sind also bei tiefen Temperaturen geringer magnetische Zustände vorhanden als bei höheren. Hier wird man sicher nicht von metallischen Zuständen sprechen dürfen, da die sonstigen Hinweise auf den metallischen Zustand — z. B. schwarze Farbe — fehlen, sondern man wird andere Erklärungen heranziehen müssen. Insbesondere kommt dafür die Annahme in Frage, daß die Terme unter dem Einfluß der Gitterfelder aufspalten¹⁾, wobei manchmal die höher magnetischen Zustände energieärmer sind (wasserfreie Chloride) und manchmal die niederen (Sulfate). Die theoretische Behandlung dieser Gitterwirkungen steckt allerdings noch in den ersten Anfängen.²⁾

III. Zusammenfassung der Ergebnisse an einfachen Verbindungen

In der Tabelle 6 haben wir versucht, auf Grund des magnetischen Verhaltens Angaben über die „Konstitution“ der Halogenide, Oxyde und Sulfide von Kupfer, Nickel und Kobalt zu geben. Aus der Tabelle gehen folgende Regelmäßigkeiten hervor:

1. Abhängigkeit vom Anion:

- a) Bei gleicher Ladung steigt die Tendenz zum Übergang in den metallischen Zustand mit der Größe des Anions, d. h. von den Chloriden zu den Jodiden und von den Oxyden zu den Sulfiden.
- b) Sie steigt ferner mit der Ladung des Anions; die am stärksten metallischen Verbindungen findet man bei den Sulfiden.
- c) Ferromagnetische Erscheinungen treten bei den untersuchten Stoffen nur bei den Oxyden auf (und vielleicht bei den Chloriden bei sehr tiefen Temperaturen, vgl. dazu S. 39).

¹⁾ Vgl. C. J. GORTER, Archiv Teyler III, 7 (1932), 183 und Physica 11 (1931), 171.

²⁾ Vgl. dazu H. BETHE, Ann. Phys. 3 (1929), 133 und Z. Physik 60 (1930), 218; H. A. KRAMERS, Comm. Leiden Suppl. 68b und Proc. Ac. Amsterd. 33 (1930), 959 sowie die vorläufige Mitteilung von M. JORDAHL, W. C. PENNEY u. R. SCHLAPP, Phys. Rev. 40 (1932), 637.

Tabelle 6

| | | Cl ₂ | Br ₂ | J ₂ | O | S |
|----|--|--|---|---|---|---|
| | Refraktion des An- ions ¹⁾ Ionis.- energie ²⁾ Me → Me ⁺⁺ | 9,0 | 12,7 | 19,2 | 7 | ~20 |
| Co | 25,0 | Keine Anzeichen für metallisches Verhalten Bei sehr tiefen Temp. ferro- magnetische Erschein. ? | Keine Anzeichen für metallisches Verhalten | Nur bei sehr tiefen Tempe- raturen ganz schwache An- deutungen für metallisches Verhalten | Übergang vom Para- zum Ferro- magnetismus? | Metallisch |
| Ni | 25,8 | Wie CoCl ₂ | Wie CoBr ₂ | Bei tiefen Temp. gerin- ger Übergang zum metal- lischen Zu- stand | Wie CoO | Metallisch |
| Cu | 28,2 | Bei sehr tiefen Temp. viel- leicht Andeu- tung von me- tallischem Verhalten | Merklich metallisch | Existiert nicht | Nicht ferro- magnetisch. Stärker me- tallisch als CuBr ₂ , schwächer als CuS | Metallisch |
| Zn | 27,2 | Keine Anzeichen für metallisches Verhalten | Keine Anzeichen für metallisches Verhalten | Keine Anzeichen für metallisches Verhalten | Keine Anzeichen für metallisches Verhalten | Keine Anzeichen für metallisches Verhalten |

2. Abhängigkeit vom Kation:

Die Tendenz zur Bildung metallartiger Verbindungen steigt vom Kobalt zum Kupfer. Beim Übergang vom Kupfer zum Zink verschwindet der metallische Charakter vollständig.

Es ist die Aufgabe, diese Gesetzmäßigkeiten mit den Eigenschaften der die Verbindungen aufbauenden Ionen in Zusammenhang zu bringen. Wir haben deshalb in Tabelle 6 die Ionenrefraktionen der Anionen als Maß für ihre Polarisierbarkeit und ferner die Ionisierungsspannungen der Kationen aufgeführt. Die oben gefundenen Gesetzmäßigkeiten können wir, wie Tabelle 6 zeigt, auch so aussprechen: Die Neigung zum Übergang in den metallischen Zustand ist bei gleicher Wertigkeit des Anions um so größer, je größer die Polarisierbarkeit des Anions und die Ionisierungsspannung des Kations ist. Ferner zeigt der Übergang Kupfer-Zink, daß eine unvollständige Besetzung der Außenelektronenschale erforderlich ist.

¹⁾ Maß für die Polarisierbarkeit. ²⁾ Maß für die polarisierende Wirkung.

Genau die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten aber nach K. FAJANS auch für die Deformationserscheinungen, und wir möchten uns daher folgende Vorstellung bilden: Die Elektronenhülle der Anionen wird durch den deformierenden Einfluß der Kationen aufgelockert; wird diese Auflockerung sehr stark, so werden die Außenelektronen des Anions zu einem Elektronengas „verschmiert“ werden¹⁾, wir erhalten „metallische“ Bindung. Dieser Effekt wird bei den Jodiden größer sein als bei den Chloriden, weil das Jodion viel stärker polarisierbar ist. Sie wird ferner vom Kobalt zum Kupfer wachsen, weil die polarisierende Wirkung steigt.²⁾ Da wir in den Sulfiden doppelte Ladungen des Anions und damit stärkere Gitterkräfte vor uns haben, wird die gegenseitige Annäherung der Ionen hier größer sein als bei den Halogeniden. Dazu kommt, daß die hier untersuchten Sulfide der Formel XY Koordinationsgitter bilden und auch aus diesem Grunde offenbar leichter in den metallischen Zustand übergehen können als entsprechende Halogenide der allgemeinen Formel XY_2 , die ja durchweg Schichtengitter bilden.

Bei den Oxyden werden die Abstände sehr klein und damit die polarisierenden Wirkungen der Kationen besonders groß; andererseits sind aber wegen der geringen Polarisierbarkeit der Anionen die Voraussetzungen zum Übergang in den metallischen Zustand offenbar nicht in allen Fällen gegeben. Die starken gegenseitigen Beeinflussungen im Gitter wirken sich hier so aus, daß Erscheinungen auftreten, die auf Übergänge zum Ferromagnetismus hindeuten.

IV. Komplexverbindungen

Bei den Kupferverbindungen hatte sich ergeben, daß die niederen Komplexsalze mit Wasser und Ammoniak eine ausgesprochene Mittelstellung zwischen den höchsten Komplexverbindungen — deren

¹⁾ Zu dem wahrscheinlich auch noch Elektronen des Kations beitragen, vgl. Anm. 2, S. 40.

²⁾ Als Maß für die Polarisationswirkungen war früher [vgl. W. KLEMM, Z. phys. Chem. B. 12 (1931), 1] der Gitterenergiequotient vorgeschlagen worden. Die nachstehende Zusammenstellung zeigt, daß sich auch in dieser Größe die obengenannte Regelmäßigkeit findet. Die Polarisationswirkungen steigen von den Mn(2)- zu den Cu(2)-Verbindungen, um beim Zn wieder etwas abzufallen.

Gitterenergiequotienten

| | O | S | Cl ₂ | Br ₂ | | O | S | Cl ₂ | Br ₂ |
|----|------|------|-----------------|-----------------|----|------|------|-----------------|-----------------|
| Mn | 1,03 | 1,07 | 1,04 | — | Ni | 1,05 | — | 1,10 | — |
| Fe | — | — | 1,08 | — | Cu | 1,07 | 1,13 | 1,12 | 1,14 |
| Co | — | — | 1,09 | — | Zn | 1,06 | 1,09 | 1,10 | 1,12 |

Magnetismus dem der wäßrigen bzw. ammoniakalischen Lösungen praktisch gleich ist — und den Halogeniden selbst einnehmen. Es sollte geprüft werden, ob das gleiche auch bei den Nickel- und Kobaltverbindungen der Fall ist.

Die niederen Ammine wurden im Tensimeter durch Abbau der durchweg auf nassem Wege dargestellten Hexammine¹⁾ gewonnen. Wir arbeiteten dabei nach den Vorschriften von W. BILTZ und B. FETKENHEUER²⁾, die wir in allen wesentlichen Punkten bestätigen konnten. Die magnetischen Messungen erfolgten in einigen Fällen bei verschiedenen Temperaturen; bei den übrigen Präparaten begnügten wir uns mit Messungen bei Zimmertemperatur. Über die Darstellung im einzelnen, Farben, Analysen und die Ergebnisse der magnetischen Messungen gibt Tabelle 7 Auskunft.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war nicht in allen Fällen gut; so fanden wir bei zwei $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ -Präparaten einen Unterschied von vier, bei zwei $\text{NiJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ -Präparaten einen solchen von fast 7%. Außerdem erscheint es uns als unwahrscheinlich, daß die Werte für die drei Kobalthalogenide sich um fast 10% unterscheiden sollen. Wir glauben vielmehr, daß sich bei einer Häufung der Messungen an verschiedenen Präparaten für alle drei Substanzen derselbe Wert ergeben würde und daß die Abweichungen in ähnlicher Weise mit Kristallbaufehlern und ähnlichen zusammenhängen dürften, wie bei den Oxyden und in geringerem Umfange bei den wasserfreien Halogeniden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 noch einmal zusammengestellt; außerdem enthält die Tabelle unsere Messungen an Cuprihalogeniden und die von H. JACOBI³⁾ an Ferrohalogeniden und ihren Ammoniakaten. Mit völliger Sicherheit finden sich unsere Erwartungen nur beim Nickelchlorid und -bromid bestätigt (vgl. Fig. 4, S. 53); bei diesen zeigen die niederen Ammine in der Tat höhere Suszeptibilitäten als die Hexammine und nähern sich damit den Werten für die wasserfreien Salze. Es ist bemerkenswert, daß auch hier, ebenso wie bei den Kupfer-Komplexverbindungen, der Unterschied zwischen dem niedrigsten Ammin und dem wasserfreien Salz ganz besonders groß ist.

Auch die Ferrohalogenid-Ammoniakate verhalten sich sehr regelmäßig, nur sind sie für unsere Ansicht wenig beweisend, weil sich bei ihnen nennenswerte Unterschiede zwischen den wasserfreien Salzen untereinander und mit den Ammoniakaten nicht mehr vorfinden.

¹⁾ Die Darstellung der Kobalthalogenid-Hexammine erfolgte in geschlossener Apparatur in einer NH_3 -Atmosphäre, um die Oxydation durch den Luftsauerstoff mit Sicherheit zu vermeiden.

²⁾ B. FETKENHEUER, Dissertation, Berlin 1914.

³⁾ W. KLEMM, H. JACOBI u. W. TILK, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 1.

Tabelle 7. Ammoniakate

| Substanz | Mol.-Gew. | Darstellung | Z | Analyse % Halogen | | T° | Z · 10 ⁶ | Z _{Mol} · 10 ⁶ korr. f. Dia- magn. | |
|--|-----------|--|---|---------------------------------|--------------------|------|---------------------|--|--|
| | | | | gef. | ber. | | | | |
| NiCl ₂ · 6NH ₃ | 231,8 | Auf nassem Wege | 1 | 30,6 | 30,6 | 293 | 17,4 | 4180 | |
| | | | 2 | 30,5 | | 293 | 16,7 | 4020 | |
| NiCl ₂ · 2NH ₃ | 163,7 | NiCl ₂ · 6NH ₃ bei 140° C abgebaut | 1 | 43,4 | 43,3 | 91 | 95,0 | 15600 | |
| | | | | | | 195 | 43,0 | 7140 | |
| | | | | | | 293 | 28,5 | 4760 | |
| NiCl ₂ · 1NH ₃ | 146,6 | Aus vorigem durch Abbau bei 270° C | 1 | 48,2 | 48,4 | 293 | 33,4 | 4980 | |
| NiBr ₂ · 6NH ₃ | 320,7 | Aus nassem Wege | 1 | 50,0 | 49,9 | 293 | 11,8 | 3960 | |
| NiBr ₂ · 2NH ₃ | 252,6 | Aus NiBr ₂ · 6NH ₃ durch Abbau bei 175° C | 1 | 63,3 | 63,3 | 293 | 17,7 | 4590 | |
| NiBr ₂ · 1NH ₃ | 235,6 | Aus NiBr ₂ · 2NH ₃ durch vorsichtigen Ab- bau bei 277° C | 1 | 67,8 | 67,8 | 293 | 20,5 | 4930 | |
| NiJ ₂ · 6NH ₃ | 414,7 | Auf nassem Wege | 1 | 61,1 | 61,2 | 293 | 9,20 | 4010 | |
| | | | 2 | 61,2 | 61,2 | 293 | 9,31 | 4050 | |
| | | | 3 | 61,1 | 61,2 | 90 | 29,5 | 12400 | |
| | | | | | | 293 | 9,15 | 3980 | |
| | | | | | 398 | 6,63 | 2940 | | |
| NiJ ₂ · 2NH ₃ | 346,6 | Aus NiJ ₂ · 6NH ₃ durch Abbau bei 180° C | 1 | 73,2 | 73,3 | 82 | 38,7 | 13550 | |
| | | | | | | 195 | 18,0 | 6380 | |
| | | | | | | 293 | 12,1 | 4340 | |
| | | | | | 393 | 9,1 | 3290 | | |
| | | | 2 | 73,2 | 73,3 | 293 | 11,3 | 4060 | |
| CoCl ₂ · 6NH ₃ | 232,1 | Auf nassem Wege | 1 | 30,5 | 30,6 | 293 | 49,5 | 11650 | |
| CoCl ₂ · 2NH ₃ β α | 164,0 | Aus CoCl ₂ · 6NH ₃ durch Abbau bei 72° C | 1 | 29,3 ₅ ¹⁾ | 29,2 ¹⁾ | 293 | 75,2 | 12400 | |
| | | Aus (β) durch Um- lagerung im Vakuum bei 180° C | 1 | | | 293 | 77,3 | 12750 | |
| CoBr ₂ · 6NH ₃ | 321,0 | Auf nassem Wege | 1 | 49,6 | 49,8 | 293 | 32,8 | 10700 | |
| CoBr ₂ · 2NH ₃ β α | 252,9 | Aus CoBr ₂ · 6NH ₃ durch Abbau bei 60—65° C | 1 | 21,6 ¹⁾ | 21,3 ¹⁾ | 293 | 47,7 | 12200 | |
| | | | 2 | 21,2 | | 293 | 48,0 | 12200 | |
| | | Durch Umlagerung von (β) bei 150° C im Vakuum | 1 | 62,9 | 63,2 | 293 | 51,3 | 13100 | |
| | | | 2 | 63,1 | | 293 | 51,5 | 13100 | |
| CoJ ₂ · 6NH ₃ | 415,0 | Auf nassem Wege | 1 | 60,9 | 61,2 | 195 | 38,0 | 16000 | |
| | | | | | | 293 | 26,6 | 11200 | |
| | | | 2 | 61,3 | 61,2 | 91 | 67,6 | 28300 | |
| | | | | | | 195 | 37,2 | 15600 | |
| | | | | | 293 | 25,6 | 10800 | | |
| CoJ ₂ · 2NH ₃ β α | 346,9 | Durch Abbau von CoJ ₂ · 6NH ₃ bei 60—65° C | 1 | 16,4 ¹⁾ | 16,4 ¹⁾ | 195 | 35,7 | 12500 | |
| | | | 2 | 16,5 | | 293 | 25,1 | 8850 | |
| | | | | | | 293 | 24,7 | 8700 | |
| | | Durch Umlagerung von (β) im Vakuum bei 150° C | 1 | 72,9 | 73,2 | 195 | 35,7 | 12500 | |
| | | | 2 | 73,0 | | 293 | 25,2 | 8900 | |
| | | | | | | 293 | 24,8 | 8750 | |

¹⁾ Gewichtsabnahme gegen das Hexammin.

Tabelle 8
 μ_{effektiv} -Werte¹⁾

| Substanz | T° | 5 Mole NH_3 | $3\frac{1}{3}$ Mole NH_3 | 2 Mole NH_3 | 0 Mole NH_3 |
|-----------------|-----------|-------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| CuBr_2 | 293 | 1,8 ₉ | 1,8 ₇ | 1,8 ₂ | 1,3 ₀ |
| CuJ_2 | 293 | 1,8 ₆ | 1,7 ₈ | $\leq 1,5_0$ | — |
| | | 6 Mole NH_3 | 2 Mole NH_3 | 1 Mole NH_3 | 0 Mole NH_3 |
| NiCl_2 | 293 | 3,1 ₁ | 3,3 ₅ | 3,4 ₃ | 3,8 ₇ |
| | 195 | (3,1) | 3,3 ₅ | — | 4,2 ₉ |
| | 91 | (3,1) | 3,3 ₈ | — | — |
| NiBr_2 | 293 | 3,0 ₆ | 3,2 ₉ | 3,4 ₁ | 3,6 ₈ |
| NiJ_2 | 398 | 3,0 ₄ | 3,2 ₃ | — | (3,1 ₀) |
| | 293 | 3,0 ₉ | 3,2 ₀ | — | 3,0 ₇ |
| | 195 | (3,0 ₅) | 3,1 ₆ | — | 2,9 ₄ |
| | ca. 90 | 3,0 ₀ | 3,0 ₀ | — | 2,4 ₄ |
| CoCl_2 | 293 | 5,2 ₅ | 5,4 ₅ ²⁾ | — | 5,4 ₀ |
| CoBr_2 | 293 | 5,0 ₂ | 5,4 ₇ ³⁾ | — | 5,5 ₆ |
| CoJ_2 | 293 | 5,1 ₀ | 4,5 ₆ ⁴⁾ | — | 5,0 ₆ |
| | 195 | 4,9 ₅ | 4,4 ₄ | — | 5,0 ₆ |
| | 91 | 4,4 ₆ | — | — | 4,8 ₂ |
| FeCl_2 | 293 | 5,6 ₇ | 5,6 ₅ | 5,6 ₅ | 5,6 ₁ |
| FeBr_2 | 293 | — | 5,7 ₄ | — | 5,7 ₀ |

Weniger einfach liegen die Verhältnisse beim Nickeljodid; allerdings macht auch hier die Deutung keine Schwierigkeiten. Der Magnetismus des Diammins liegt nämlich bei Zimmertemperatur deutlich höher als der des Hexammins und des NiJ_2 selbst, die einander praktisch gleich sind. Das Diammin strebt also gleichsam einem „salzartigen“ NiJ_2 mit einem dem NiCl_2 und NiBr_2 ähnlichen Magnetismus zu; die erniedrigende Wirkung der Ni-J-Bindung ist noch

¹⁾ Bezüglich der Cu-Verbindungen vgl. W. KLEMM u. W. SCHÜTH, Z. anorg. u. allg. Chem. **203** (1931), 104; bezüglich der Fe-Verbindungen vgl. W. KLEMM, H. JACOBI u. W. TILK, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 16. Die eingeklammerten Werte sind interpoliert ($\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ und NiJ_2) bzw. geschätzt ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$).

²⁾ Mittelwert aus der α -Form (5,50) und der β -Form (5,41).

³⁾ Mittelwert aus der α -Form (5,56) und der β -Form (5,38).

⁴⁾ α - und β -Form ergaben gleiche Werte.

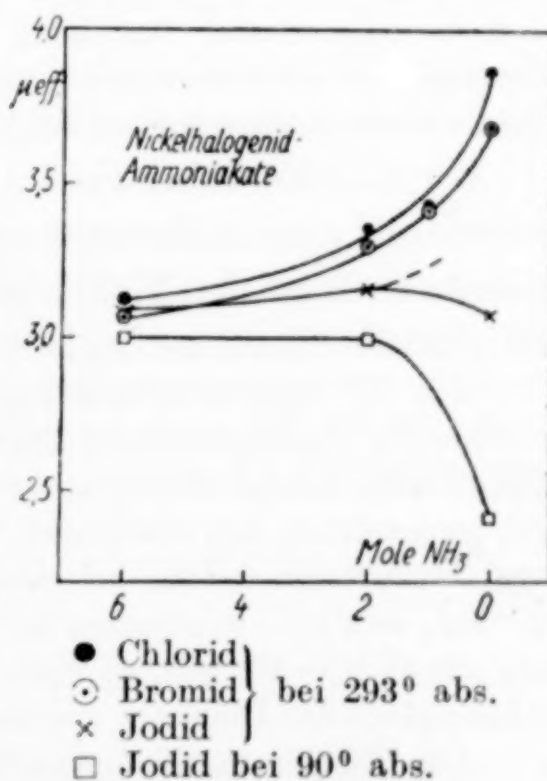


Fig. 4

recht gering. Bei tiefen Temperaturen ergibt das Diammin denselben Wert wie das Hexammin, während das NiJ_2 sehr viel tiefer liegt. Hier ist also die erniedrigende Wirkung der Ni-J-Bindung beim Diammin schon etwas größer, aber auch hier sehr viel schwächer als beim NiJ_2 selbst.

Wenig übersichtlich liegen die Dinge bei den Kobalthalogenidammoniakaten (Fig. 5). Die Diammine des CoCl_2 und CoBr_2

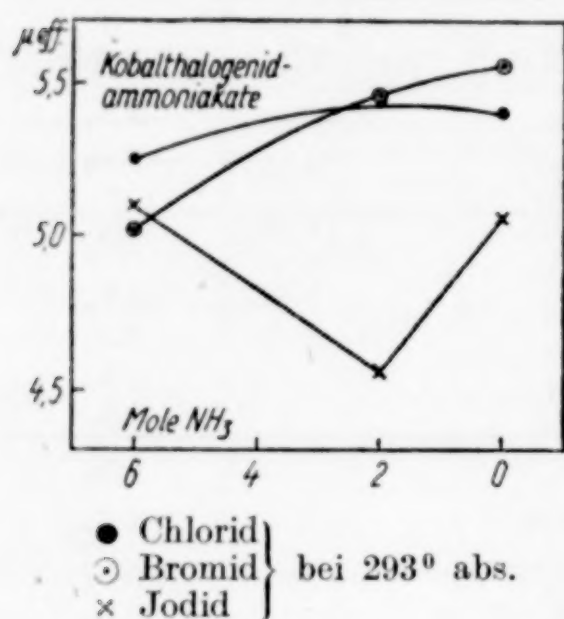


Fig. 5

besitzen praktisch den gleichen Magnetismus wie die wasserfreien Salze selbst; das steht im Gegensatz zu den entsprechenden Ammoniakaten des CuBr_2 , NiCl_2 und NiBr_2 , die sich mehr an die höchsten Ammine anschlossen. Beim CoJ_2 liegen die Werte für das Diammin deutlich tiefer als die des Hexamins und des wasserfreien Salzes, die einander wieder sehr ähnlich sind.

Wenn auch eine Deutung dieses Verhaltens noch nicht gegeben werden kann, so ist doch zu bemerken, daß bei den Kobalthalogeniden die Unterschiede zwischen den

Hexamminen und den wasserfreien Salzen verhältnismäßig gering sind; daher kann es nicht überraschen, daß hier die Regel, daß die mittleren Ammoniakate auch in magnetischer Beziehung eine Mittelstellung einnehmen, nicht mehr so streng gilt; es treten eben hier die individuellen Einflüsse gegenüber diesem geringen Unterschiede zu stark hervor. Wirklich durchbrochen wird die Regel nur beim CoJ_2 .

Wir möchten daher die Ergebnisse dahin zusammenfassen, daß im großen und ganzen der Satz von der Mittelstellung der niederen Ammoniakate auch bei den Nickel- und Kobalthalogeniden gilt, daß aber durch individuelle Einflüsse im Einzelfall geringe Abweichungen auftreten.¹⁾

Die Temperaturabhängigkeit des Magnetismus ist bei den Ammoniakaten verhältnismäßig leicht zu übersehen (vgl. Tabelle 8 und Fig. 6). $\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ befolgt das CURIE'sche Gesetz recht gut, die $1/\chi - T$ -Kurve geht fast genau durch den Nullpunkt. Das Diammin zeigt deutlich eine Abweichung vom CURIE'schen Gesetz, bei einer Darstellung nach WEISS ist $\Theta \sim -15^\circ$. Da für NiJ_2 selbst — wenigstens bei höheren Temperaturen — das WEISS'sche Gesetz mit $\Theta = -35^\circ$ gilt, so kann man sagen, daß in bezug auf die Temperaturabhängigkeit das Diammin zwischen dem Hexammin und dem NiJ_2 selbst steht.

Die Temperaturabhängigkeit des Magnetismus von $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ist zwar nicht gemessen, nach den Erfahrungen beim $\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ist jedoch mit Sicherheit anzunehmen, daß auch hier das CURIE'sche Gesetz gilt. Das NiCl_2 befolgt

¹⁾ Auch bezüglich der Farben nehmen, besonders bei den Nickelhalogeniden, die mittleren Ammoniakate eine Mittelstellung zwischen den höchsten Amminen und den Halogeniden ein (vgl. dazu die Zusammenstellung bei B. FETKENHEUER, Dissertation, Berlin 1914).

bei höheren Temperaturen das WEISS'sche Gesetz mit stark positivem Θ -Wert, der nach unseren Messungen $+90^\circ$, nach den Leidener Beobachtungen $+67^\circ$ beträgt. $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ befolgt das CURIE'sche Gesetz fast streng, Θ könnte vielleicht ganz schwach positiv sein. Wir finden hier also ein ähnliches Ergebnis wie bei den Absolutwerten, daß nämlich das Diammin sich dem Hexammin viel besser anschließt als dem wasserfreien Salz.

Merkwürdig liegen die Verhältnisse bei den Kobaltjodidammoniakaten. Hier folgt das wasserfreie Salz einigermaßen dem CURIE-

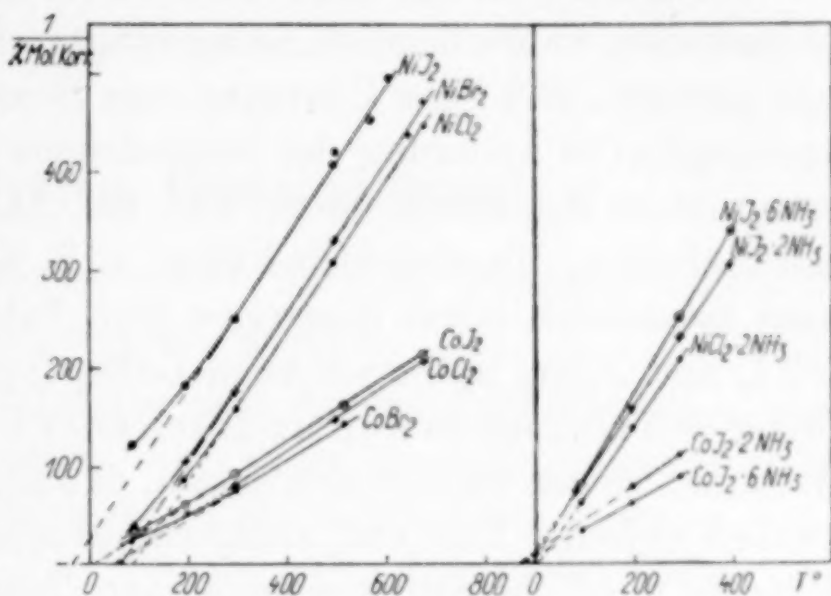


Fig. 6

schen Gesetz. Das Verhalten von $\text{CoJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ läßt sich aber nur durch das WEISS'sche Gesetz mit $\Theta = -30$ darstellen; auch die beiden an $\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ gemessenen Werte ergeben bei einer Darstellung nach dem WEISS'schen Gesetz etwa den gleichen negativen Θ -Wert. Θ -Werte ähnlicher Größe wie beim Hexammin finden sich nun auch bei den festen Hydraten, und nach H. FAHLENBRACH¹⁾ folgen auch für die wäßrigen Lösungen durchweg negative Θ -Werte. Es ist chemisch sehr befriedigend, daß das Hexammin des CoJ_2 sich den Hydraten und wäßrigen Lösungen anschließt. Auffällig bleibt freilich die Abweichung vom CURIE'schen Gesetz, das alle anderen Ionen der Übergangselemente in stark wasserhaltigen Verbindungen recht gut befolgen.

Chemisch interessiert noch die Frage, ob sich Isomere und An- und Einlagerungsverbindungen im magnetischen Verhalten voneinander unterscheiden.

1. Isomere. Hier können wir die Ergebnisse von E. ROSENBOHM²⁾ bestätigen, daß im allgemeinen Unterschiede nicht bestehen.

Der Magnetismus der α - und β -Formen von $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ist praktisch gleich (vgl. Tabelle 9). Nur beim $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ fanden wir reproduzierbar Unterschiede zwischen der α - und β -Form, ohne dafür zur Zeit eine Erklärung geben zu können.

Tabelle 9

| Substanz | Nr. | $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ bei 293° abs. korr. für Diamagnetismus |
|--|------------|---|
| $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ β | 1 | 12400 |
| | α 1 | 12750 |
| $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ β | 1 | 12200 |
| | 2 | 12200 |
| | α 1 | 13100 |
| | 2 | 13100 |
| $\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ β | 1 | 8850 |
| | 2 | 8700 |
| | α 1 | 8900 |
| | 2 | 8750 |

¹⁾ H. FAHLENBRACH, Ann. Phys. (5) 13 (1932), 265; 14 (1932), 521.

²⁾ E. ROSENBOHM, Z. phys. Chem. 93 (1919), 703.

2. An- und Einlagerungsverbindungen. Die Hexammine der Co- und Ni-Halogenide bilden sicher Einlagerungs-, die Di- und Monammine wahrscheinlich Anlagerungsverbindungen. Es wäre denkbar gewesen, daß beim Übergang vom Hexammin zum Diammin eine sprunghafte Änderung des Magnetismus erfolgt. Man hätte dann eine weitere Methode besessen, Ein- und Anlagerungsverbindungen zu unterscheiden. In einzelnen Fällen, z. B. beim Kobaltbromid, findet man tatsächlich etwas derartiges (vgl. Tabelle 8 und Fig. 5). Beim NiCl_2 und NiBr_2 und auch beim CuBr_2 (vgl. Tabelle 8 sowie Fig. 4) findet sich aber ein so kontinuierlicher Übergang von den höchsten Amminen zu den wasserfreien Salzen, daß allgemein von einer Verschiedenheit zwischen Ein- und Anlagerungsverbindungen in magnetischer Hinsicht nicht gesprochen werden kann. Infolgedessen können magnetische Messungen zur Entscheidung dieser Konstitutionsfrage nicht herangezogen werden.

Zusammenfassung

1. Es wird der Bindungszustand der Oxyde, Sulfide und Halogenide des Nickels und Kobalts auf Grund ihres magnetischen Verhaltens beurteilt. NiO und CoO sind als Übergangsglieder von den para- zu den ferromagnetischen Stoffen anzusprechen. NiS und CoS erweisen sich als nahezu unmagnetisch und sind daher den metallischen Verbindungen zuzuordnen. Bei den Halogeniden zeigt nur NiJ_2 bei tiefen Temperaturen einen deutlichen Übergang in den metallischen Zustand. CoJ_2 ist sicher noch viel weniger metallisch als NiJ_2 .

2. In der Eisengruppe ist die Neigung zur Bildung metallischer Verbindungen um so größer, je stärker die Polarisierbarkeit des Anions und je größer die Ionisierungsspannung des Kations ist.

3. Bei den Komplexverbindungen wird die früher gefundene Regel, daß die niederen Komplexe in magnetischer Hinsicht eine Mittelstellung zwischen den höheren Komplexsalzen und den wasserfreien Halogeniden einnehmen, in großen Zügen bestätigt; dabei zeigen sich jedoch auch individuelle Unterschiede. Eine Unterscheidung von Isomeren und von Ein- und Anlagerungsverbindungen ist auf magnetischem Wege im allgemeinen nicht möglich.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen und Herrn Professor WILHELM BILTZ für die Überlassung von Institutsmitteln.

Hannover, Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Oktober 1932.

Das System Phosphor-Selen

Von PERCY LUCOCK ROBINSON und WILLIAM ERRINGTON SCOTT¹⁾

Mit 5 Figuren im Text

Wenngleich in der Literatur eine Anzahl Beobachtungen über Eigenschaften und Verhalten von Phosphor-Selengemischen mitgeteilt ist, so fehlt doch noch eine Untersuchung des Systems dieser Elemente. Die Ansicht von BERZELIUS²⁾, daß diese Stoffe vollkommen mischbar seien, wurde abgeändert von BECKMANN und PFEIFFER³⁾, welche fanden, daß Selen nur bis zu 1% in weißem Phosphor löslich ist. Dies bezieht sich wahrscheinlich auf die metallische Form, da J. MEYER⁴⁾ 40% sorgfältig getrocknetes, amorphes Selen auflösen konnte; er hat auch die Schmelzpunkte von 4 Gemischen angegeben:

| | | | | |
|-----------|-------|-------|------|------|
| % P = | 89,8 | 81,5 | 68,7 | 59,5 |
| % Se = | 10,2 | 18,5 | 31,3 | 40,5 |
| Schmelzp. | + 35° | + 27° | + 9° | — 7° |

Das letzte von diesen entspricht nach MEYER P_4Se ; wird es im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck in Kohlendioxyd erhitzt, so geht zuerst vorzugsweise Phosphor fort, aber bei höheren Temperaturen kondensiert sich der Dampf zu einer undurchsichtigen Flüssigkeit der Zusammensetzung P_4Se_3 , Schmelzpunkt 300°; diese ließ sich aus Schwefelkohlenstoff unter Druck kristallisieren (Schmelzpunkt nicht angegeben). Auch eine Probe der Zusammensetzung P_2Se_3 lieferte P_4Se_3 , während der schwarze Rückstand P_2Se_5 war. MEYER nahm an, daß sich nur die Verbindungen P_4Se_3 und P_2Se_5 bilden.

MAI⁵⁾ benutzte Schwefelkohlenstoff und Naphthalin als Lösungsmittel; er gewann und beschrieb kristallisiertes P_4Se_3 (Schmelzpunkt 242°, vgl. oben). Er hielt MEYER's Präparat für eine amorphe, in Schwefelkohlenstoff viel weniger lösliche Form.

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ Wegen der älteren und weniger wichtigen Angaben vgl. MELLOR, *Treatise* 10, 789.

³⁾ E. BECKMANN u. H. PFEIFFER, *Z. phys. Chem.* 22 (1897), 614.

⁴⁾ J. MEYER, *Z. anorg. Chem.* 30 (1902), 258.

⁵⁾ J. MAI, *Ber.* 59 (1926), 1888; 61 (1928), 1807.

Die Verbindung P_2Se_5 ist auch durch Einwirkung von H_2Se auf $POCl_3$ bei 100° erhalten worden.¹⁾

Die vorliegende Mitteilung berichtet über eine thermische Untersuchung des Systems Phosphor–Selen von P bis P_4Se_3 , sowie über die Eigenschaften dieser Stoffe. Die Verhältnisse liegen viel verwickelter, als nach der einfachen Löslichkeit des einen Elementes in dem anderen anzunehmen wäre. MEYER hatte mit einer solchen Löslichkeit gerechnet, um das Sinken des Schmelzpunktes bei steigender Selenkonzentration zu erklären; nach der vorliegenden Untersuchung scheinen aber zwei verschiedene Systeme fester Lösungen vorzuliegen. Das erste, welches aus Phosphor und Selen entsteht, zeigt für alle Gemische Schmelzpunkte oberhalb des Phosphorschmelzpunktes; das zweite, welches aus Phosphor und einem Selenid entsteht, liefert ein gut definiertes Minimum der Schmelzpunkte bei 36% Se, und von diesem steigt die Schmelzlinie steil zu einem Maximum bei 65,7% Se (P_4Se_3) an, mit einer schwachen Beugung bei ungefähr 58% Se (möglicherweise P_2Se).

Es waren bisher keine Versuche gemacht worden, das Gleichgewichtsdiagramm dieses Systems aufzustellen, und der hier mitgeteilte Versuch beansprucht keinen hohen Grad von Genauigkeit in den Einzelheiten, wenngleich die Materialien mit aller Sorgfalt gereinigt waren. Die Natur der Produkte machte genaue Messungen der Schmelzpunkte unmöglich. MEYER's Ergebnisse, bei denen die Auflösungstemperatur des Selen nicht mitgeteilt ist, werden vollständig erklärt durch die neue Beobachtung, daß die Schmelzpunkte der Gemische mit der Erhitzungsdauer fallen, bis ein Minimum erreicht ist, das der vollständigen Reaktion zwischen beiden Komponenten entspricht.

Versuchsteil

Herstellung der Selen-Phosphorgemische

Das benutzte Selen wurde gereinigt durch Sublimation im luftleeren Raum, wobei man das Sublimat auf einer mit Wasser gekühlten Fläche sammelte (Fig. 1). Die günstigste Luftbadtemperatur für die Herstellung der roten Form

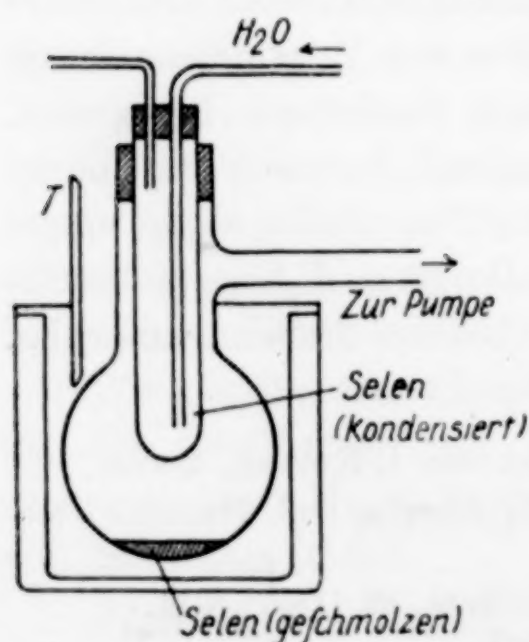


Fig. 1

¹⁾ A. BESSON, Compt. rend. **124**(1896), 151.

in feiner Verteilung war 250° ; bei höherer Temperatur erhielt man einen Teil des Präparates in metallischer Form.

Der Phosphor wurde zuerst getrocknet und dann zur Reinigung fraktioniert destilliert; die mittlere Hauptfraktion benutzte man zum Füllen der Reaktionsrohre. Der in Fig. 2 dargestellte Apparat bestand aus einem Kolben *A* mit Glasstopfen, der durch die beiden Ansätze mit den Gefäßen *J* und *E* in Verbindung stand. Von *E* führten Röhren zur Pumpe und zum Kolben *G*, an den sich das Verteilungssystem anschloß. Die Luft des Apparates wurde durch CO_2 ersetzt, indem man auspumpte und das Gas wiederholt einströmen ließ, dann wurde *A* durch *S* gefüllt, wobei ein schneller CO_2 -Strom aus *H*

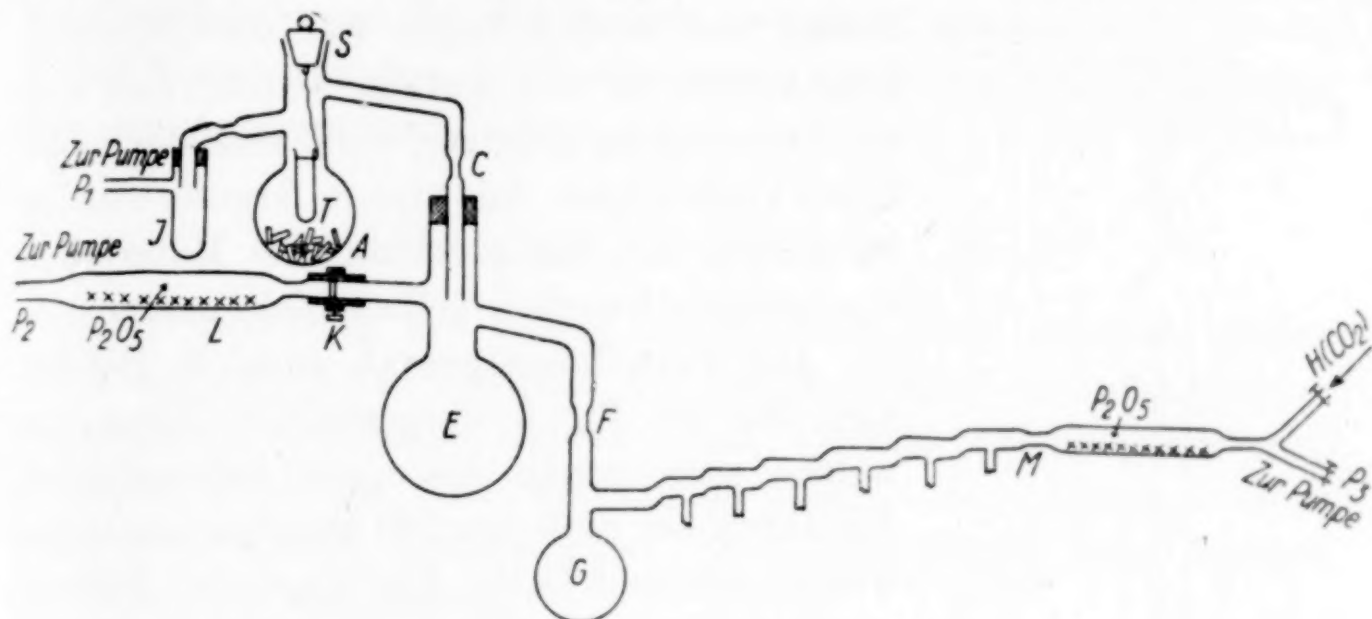


Fig. 2

strömte, während man die Hauptmenge der Feuchtigkeit von der Phosphoroberfläche schnell mit Fließpapier entfernte. Ein mit P_2O_5 auf Glaswolle gefülltes Reagenzglas *T* wurde in den Kolben gebracht und der Apparat dann durch *P* ausgepumpt. Nachdem er 24 Stunden gestanden hatte, während welcher der Phosphor wiederholt geschmolzen wurde, erneuerte man das P_2O_5 -Rohr unter ähnlichen Vorsichtsmaßregeln, um Zutritt von Luft zu vermeiden, und ließ dann nochmals 24 Stunden trocknen. Schließlich wurde das Rohr *T* entfernt und die erste Fraktion des Phosphors nach *J* destilliert, worauf man *J* unter fortwährendem Laufen der Pumpe abschmolz. Die Hauptfraktion des Phosphors destillierte man dann nach *E*, wobei die Pumpe von P_2 aus wirkte. Der Rest des Phosphors wurde durch Abschmelzen bei *C* entfernt. Die Hauptfraktion wurde 24 Stunden im Vakuum gelassen, wobei man den Phosphor mehrfach schmolz und die Pumpe über das frisch hergestellte P_2O_5 -

Rohr *L* wirken ließ. Nachdem *K* geschlossen war, destillierte man das Material nach *G*, wobei man die letzte Fraktion verwarf und dauernd über P_3 pumpte. Durch Abschmelzen bei *F* und *M* befand sich der Phosphor in einem vollständig aus Glas hergestellten Gerät und war zur Verteilung auf die Reaktionsgefäße bereit.

Die Versuche zeigten, daß der in einem Luftbad von 150—200° unter den beschriebenen Bedingungen destillierte Phosphor eine durchsichtige Flüssigkeit war, die nach beträchtlicher Unterkühlung in eine farblose Kristallmasse überging. Der Phosphor war beständig und blieb unter Lichtausschluß farblos, zeigte aber bereits nach 5 Stunden im diffusen Licht eine geringe Umwandlung in die rote

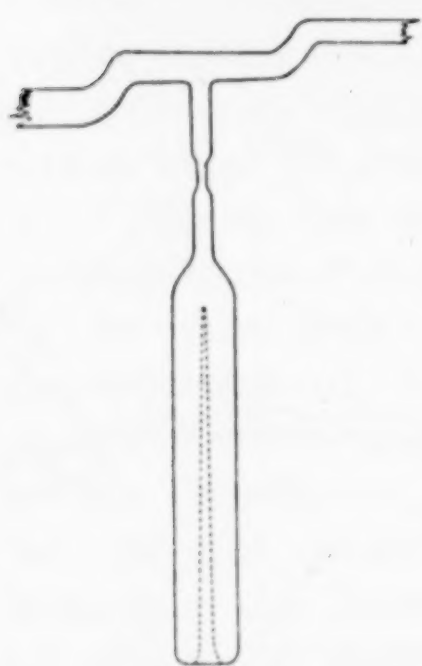


Fig. 3

Form, und nach 3 Tagen war die Umwandlung bereits so weit fortgeschritten, daß sich ein Niederschlag absetzte, wenn man die weiße Form verflüssigte. Aus diesem Grunde wurden im Laufe der Untersuchung die Materialien nur einem schwachen gelben Licht ausgesetzt.

Der Verteilungsapparat enthielt Röhren von der in Fig. 3 dargestellten Form, in welche man genau gewogene Selenmengen, die durch ein Sieb von 200 Maschen gegangen waren, gebracht hatte. Der Raum der Röhren war bekannt, so daß man die geeignete Menge Phosphor einführen konnte. Große Sorgfalt war erforderlich, um bei dieser letzten Destil-

lation Stoßen zu vermeiden. Hierbei waren die Stufen des Verteilungsrohres (Fig. 2) von Vorteil. Da es sich gezeigt hatte, daß die Elemente bereits bei 100° miteinander reagieren (vgl. unten), wurde bei den späteren Versuchen der Phosphor oberhalb des Selen verfestigt, indem man das Rohr mit Eis umgab; später ließ man ihn dann herabfließen, indem man ihn bei möglichst niedriger Temperatur schmolz, wodurch eine Reaktion vollkommen vermieden wurde.

Behandlung der Gemische

Analysenmethode

In jedem Falle wurde das Selen gewogen und das Gesamtgewicht des beschickten Rohres bestimmt, so daß man nach sorgfältigem Sammeln und Wägen der Bruchstücke des Rohres die genaue Zusammensetzung des Gemisches kannte, selbst wenn das Material bei

Berührung mit Luft anbrannte, was bei den ersten Versuchen gelegentlich stattfand.

In den meisten Fällen jedoch waren die Präparate, nachdem sie eine Zeitlang höherer Temperatur ausgesetzt waren, nicht spontan entflammbar, und dann erfolgte die Analyse durch vorsichtiges Lösen in verdünnter Salpetersäure, Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure und Reduktion des Selens durch SO_2 bei etwa 70° . Bei heftiger Einwirkung der Salpetersäure entzündete sich die Masse, wodurch Verluste an Se und P entstanden. Nach Abfiltrieren des Selnenniederschlages bestimmte man den Phosphor durch Eindampfen mit Salpetersäure, Verdünnen der Lösung, Neutralisieren und Fällen mit Magnesiamischung. Die Ergebnisse waren auf etwa $\pm 0,5\%$ genau. Kontrollbestimmungen in Cariusrohren bestätigten die Brauchbarkeit des Analysenverfahrens.

Die Auflösung des Selens bei $45\text{--}50^\circ$

Die Auflösung des Selens in Phosphor kann erreicht werden durch eine exotherme Reaktion, bei der ein Produkt entsteht, welches vollkommen verschieden ist von dem Produkt bei Temperaturen, die diese Reaktion nicht stattfinden lassen. Aus diesem Grunde wurden die bereits beschriebenen Vorsichtsmaßregeln beim Mischen der Elemente eingehalten.

Bei $45\text{--}50^\circ$ und dauerndem mechanischem Schütteln lösten sich in 24 Stunden bis zu 25% Selen. Bei den ersten Versuchen, bei denen die Temperatur während des Mischens bestimmt angestiegen war, waren die Produkte bei dieser Temperatur flüssig und ergaben beim Abkühlen gewöhnlich ein Glas; gelegentlich war auch beginnende Kristallisation zu bemerken, kenntlich an der Bildung sphärolitischer Struktur. Die Schmelzpunkte sind in Tabelle 1, Spalte 3 unter Nr. 2, 3, 4, 5, 6, 7 mitgeteilt. Diese Temperaturen bezeichnen die Verflüssigung, da Versuche zur Bestimmung von Erstarrungspunkten nach den thermischen Verfahren mit 15 g Material verfrüht erschienen. Diese Erweichungspunkte (Nr. 2—5) liegen angenähert auf einer geraden Linie (Fig. 4, Kurve *a*), und zwar etwas höher, als die von MEYER erhaltenen. Man nahm zuerst an, daß sie auf eine Reihe fester Lösungen hindeuteten. Weitere Versuche jedoch zeigten, daß die Schmelzpunkte eines Gemisches in einigen Fällen um etwa 80° vermindert werden konnten, indem man mehrfach auf 150° erhitzte, und demnach sind die Kurve *a* und die

Kurve *b* (nach MEYER) Ergebnisse des Zufalls und entsprechen nicht den Gleichgewichtsbedingungen.

Tabelle 1

| Präparat | | Erhitzungsdauer und Schmelzpunkte | | | | |
|----------|------------------|-----------------------------------|--|-------------------------|---|--------------------|
| 1 | 2 | 3 | | 4 | 5 | |
| Nr. | % Se | 45—50° (48 Stunden) | | 140—150° (2 Stunden) | 160—190° Material wird undurchsichtig | |
| | | Schmelzp. in °C | Bemerkungen | Schmelzp. in °C | Zeit in Stdn. | Schmelzp. in °C |
| 1 | Spur | 44,6 | vollst. Lösung in 6 Stdn. | 44,5 | 4 | 44,2 bis 44,5 |
| 2 | 15,3 | 36—39 | | — 4 bis + 6 | 1 | — 4 bis + 11 |
| 3 | 19,4 | 36—38 | | — 15 bis — 8 | 1 | — 19 bis — 3 |
| 4 | 26,8 | 30—34 | | — 32 | 1 | — 36 bis — 16 |
| 5 | 32,7 | 27 | | — | — | — |
| 6 | 39 ¹⁾ | über 50 | Zähe rote Flüssig- keiten | — 55 | — | — |
| 7 | 36,4 | über 50 | | — 55 | — | — |
| 8 | 30,9 | — | | — 42 bis — 40 | — | — |
| 9 | 44,7 | — | | + 26 bis 30 | — | — |
| 10 | 39,7 | — | | — 10 bis — 15 | — | — |
| 11 | 28,1 | — | Hellbraune, feste Stoffe, unschmelzbar unter 100° | — 55 (4 Stdn.) | — | — |
| 12 | 42,1 | — | | + 54 (4 Stdn.) | — | — |
| 13 | 26,0 | — | | — 37 | 3 | + 25 |
| 14 | 35,0 | — | | — 59 | 6 | + 150 |

¹⁾ Angenäherte Analyse ($\pm 3\%$).

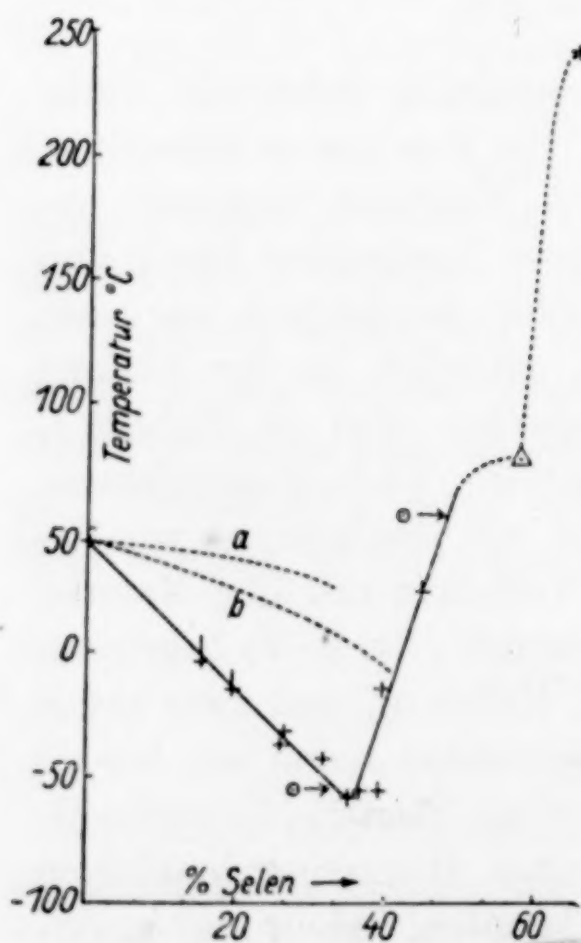


Fig. 4

Bei späteren Versuchen, bei denen Vorsichtsmaßregeln getroffen waren, um jede Temperatursteigerung des Gemisches zu vermeiden, waren die Produkte stets ockerfarbige, feste Stoffe nach der gewöhnlichen Behandlung bei 45—50°. Es wird angenommen, daß dies feste Lösungen von Phosphor und Selen sind.

Einfluß des Erhitzens der Präparate auf 45—150°

Bei etwa 130° — aber wechselnd von Präparat zu Präparat — zeigten die roten Flüssigkeiten eine exotherme Umwandlung, und wenn man sie eine Zeitlang bei dieser Temperatur hielt, wurden sie weniger zähe und hatten

einen viel niedrigeren Schmelzpunkt. Gelegentlich konnte diese Flüssigkeit weitere Selenmengen auflösen und zwar im Höchstfalle 45—50%.

Die ockerfarbigen festen Stoffe erlitten bis 100° keine sichtbare Änderung, aber etwas oberhalb dieser Temperatur und zwar wechselnd nach den vorhandenen Mengenverhältnissen, fand eine merkliche Umwandlung statt, indem das Material rot wurde, und nach längerer Erhitzung auf 150° wurde es vollständig flüssig und war dann nicht mehr zu unterscheiden von den im vorigen Abschnitt beschriebenen Stoffen. Eine thermische Untersuchung dieser Erscheinung durch langsame Erhitzung in einem Ofen (Thermoelement in dem dünnwandigen eingeschmolzenen Rohr) zeigte, daß die Reaktion exotherm verlief. Die Wärmeentwicklung begann langsam und steigerte sich später so sehr, daß sie mit dem Potentiometer nicht mehr zu verfolgen war. Wenn diese Umwandlung ganz vollständig erfolgt war, fand in seltenen Fällen beim Abkühlen in einem Kohlensäurekältebad Kristallisation statt. Die Erweichungspunkte der Gläser waren nicht scharf; die ersten Anzeichen einer Bewegung wurde genau ermittelt durch Beobachtung der Materialoberfläche in den Reagenzrohren, die von gekühltem Alkohol in einem durchsichtigen Dewargefäß umgeben waren, mit einem Kathetometer. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1, Spalte 4, mitgeteilt. Die Temperaturen der ersten Erweichung und der vollständigen Verflüssigung zeigen merkliche Unterschiede.

Als Beispiel werden die Beobachtungen über ein Präparat mit 26,0% Se mitgeteilt: Nach Behandlung bei 50°: homogener fester Stoff, erweicht bei 100°, etwas Flüssigkeit bei 150°, Schmelzpunkt + 16°. Bei nochmaligem Erhitzen Wärmeentwicklung bei 142°, Schmelzpunkt — 12°; bei nochmaligem Erhitzen trat wieder bei 142° Wärmeentwicklung ein. Die Masse wurde 30 Minuten auf 165° erhitzt und dann auf — 60° abgekühlt, wobei eine gelbe, feste Masse entstand, die bei — 36° erweichte und bei — 18° vollständig flüssig war. Beim Erhitzen während 75 Minuten auf 165° und späterem Abkühlen auf — 60° trat wieder eine gelbe, feste Masse auf, die bei — 37° schmolz. Beim Erhitzen auf 175° (90 Minuten) schieden sich bei — 60° gelbe, feste Stoffe nicht ab, Schmelzpunkt — 37°. Beim schließlichen Erhitzen auf 175° (180 Minuten) schied sich der gelbe Körper nicht aus, Schmelzpunkt + 25°.

Einfluß der Erhitzung der Präparate oberhalb 150°

Wenn die Präparate mehr als 2 Stunden auf 150° erhitzt werden, tritt (sehr schnell oberhalb 200°) eine Umwandlung in eine glasige

Masse von hohem Schmelzpunkt ein, die sich durch die Umwandlung des bereits vorhandenen oder des bei Dissoziation des Selenides entstehenden Phosphors in die rote Form erklärt. Wenn diese Reaktion eine Zeitlang fortgeschritten ist, kann das Material der Luft ausgesetzt werden, ohne zu entflammen. Diese festen Stoffe verflüchtigen sich im luftleeren Raum vollständig und geben Destillate, die sich von denen der niedrig schmelzenden Materialien aus den beiden Elementen nicht unterscheiden. Offenbar wird der Phosphor bei der Destillation in die weiße Form verwandelt, und so ergab sich ein zweiter Weg zur Herstellung der Gemische. Er wurde durchgeführt in dem Apparat aus Jenaer Glas nach Fig. 5. Ein geeignetes Gemisch der fein gepulverten festen Stoffe wurde in *C* hineingebracht, das man dann leerpumpte und bei *B* verschloß; hierauf wurde nach *D* überdestilliert. Da Phosphor zuerst übergeht, so ist es schwierig,

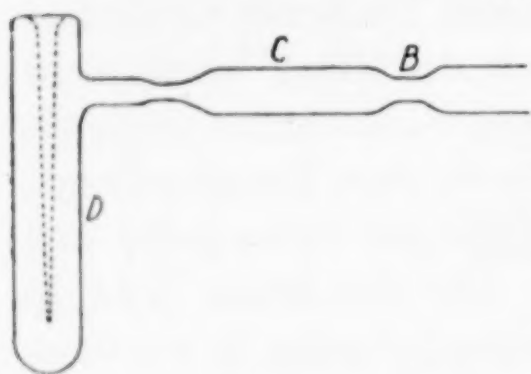


Fig. 5

ein homogenes Destillat mit mehr als 45% Se zu erhalten, aber eine wiederholte Destillation von einem Schenkel in den anderen ermöglichte die Herstellung eines Präparates mit 58% Se. Dies Material wurde nach einigen Versuchen zum Teil kristallisiert erhalten, wenn man es eine Zeitlang dicht unter seinem Schmelzpunkt hielt, worauf es

einen kleinen Haltepunkt auf der Erhitzungskurve bei 88° zeigte. Diese Temperatur wurde viermal erhalten, und nach anderen Beobachtungen entspricht sie offenbar dem Schmelzpunkt. Diese durch Δ in der Kurve von Fig. 4 dargestellte Beobachtung entspricht einem deutlichen Knick bei der Zusammensetzung P_2Se . Bei höherer Selenkonzentration blieb ein Rückstand, und das Destillat schmolz bei 242° und bestand dann fast vollständig aus P_4Se_3 (gefunden 68,2% Se, während sich für P_4Se_3 65,7% berechnen). Dieser Stoff war glasig, aber nach 6 Stunden bei 220–230° trat teilweise Entglasung ein und in dünnen Schnitten konnten ockerfarbige Sphärolithe unter dem Mikroskop erkannt werden. Die Erhitzung hatte jedoch offenbar eine beträchtliche Umwandlung in roten Phosphor hervorgerufen, denn der Schmelzpunkt lag nach der Behandlung beträchtlich höher als vorher. Die Schwierigkeiten, homogene Präparate zu erhalten, und in ihnen die Kristallisation einzuleiten, ließen eine weitere Untersuchung dieses steilen Teiles des Diagramms nicht fortführen.

Behandlung der Schmelzen mit Schwefelkohlenstoff

Da MAI¹⁾ gezeigt hat, daß P_4Se_3 in Schwefelkohlenstoff löslich ist, wurden die roten Gläser, die man bei gleichförmiger Behandlung bei 200° erhielt, mit dieser Flüssigkeit in besonderen Tiegeln aus gefrittetem Glas in einem Soxhletapparat ausgezogen. Die ausgezogenen Mengen zeigten ein Maximum bei der Zusammensetzung P_4Se_3 , doch darf man hierauf kein zu großes Gewicht legen, da die gelöste Menge immer verhältnismäßig klein war und vorzugsweise Phosphor enthielt. Überdies verbietet sich die Extraktion bei höheren Selengehalten, da ohne Zweifel ein Teil von diesem in freiem Zustand vorliegt. Parallelversuche zeigten daher auch, daß die entfernbare Menge sich beträchtlich mit der vorhergehenden Behandlung des Materials ändert, indem die Löslichkeit nach längerer Erhitzung auf 140° viel geringer wird; dies ist wahrscheinlich auf die Bildung von rotem Phosphor zurückzuführen. Beim Verdampfen gaben die Auszüge orangerote Kristalle von P_4Se_3 , Schmelzpunkt 242° , in Übereinstimmung mit MAI.¹⁾

Besprechung der Ergebnisse

1. Unter 50° löst sich Selen in geschmolzenem Phosphor unter Bildung von festen Lösungen.

2. Bei etwa 130° wird langsam ein Phosphorselenid (wahrscheinlich P_4Se_3) gebildet; das Gleichgewichtsdiagramm des entstehenden Systems ist in Fig. 4 dargestellt.

3. Bei höheren Temperaturen wird der freie weiße Phosphor allmählich in roten Phosphor umgewandelt, wobei sich die wirkliche Zusammensetzung der Präparate ändert und eine entsprechende Änderung der Schmelzpunkte eintritt.

Es ist unmöglich, die Schmelzpunkte der festen Lösungen von Selen und Phosphor darzustellen, da diese bei etwa 130° in einer chemischen Reaktion begriffen sind und nicht einfach schmelzen. Die chemische Reaktion, die erst nach beträchtlicher Zeit zu Ende geht, liefert schließlich ein Gleichgewichtsgemisch von freiem Phosphor und Selenid. Dies Selenid ist möglicherweise P_4Se_3 , wogegen allerdings die schwache Biegung in der Kurve bei der Zusammensetzung P_2Se spricht.

In dieser Gegend ist die Kurve jedoch so steil, und die Punkte sind so schwierig festzustellen, daß die Verfasser bis zum Vorliegen

¹⁾ J. MAI, l. c.

weiteren Versuchsmaterialies vorziehen, als Komponenten des Systems Phosphor und P_4Se_3 zu betrachten. Die Schmelzkurve der Gemische fällt bis zu einem deutlichen, aber ziemlich abgerundeten Minimum; es liegt aber kein Grund zu der Annahme vor, daß dies Minimum einem Eutektikum entspricht; die festgestellten Tatsachen deuten vielmehr darauf hin, daß es sich um den Schnittpunkt zweier Kurven handelt, die beide den Schmelzpunkten einer Reihe fester Lösungen entsprechen.

Die Untersuchung des Systems wird dadurch verwickelt, daß weißer Phosphor in Gegenwart von Selen sich viel schneller umwandelt, als wenn er allein erhitzt wird; besondere Versuche haben jedoch gezeigt, daß der Betrag der Umwandlung in zwei Stunden bei 150° verhältnismäßig gering ist. Die Umwandlung vermindert die Menge des weißen Phosphors in den Präparaten und hierdurch wird wiederum der Schmelzpunkt der links vom Minimum liegenden Präparate herabgesetzt, während der Schmelzpunkt der rechts von diesem Punkt bestehenden Präparate heraufgesetzt wird. Zwei Gemische (Nr. 11 und 12) wurden beträchtlich länger erhitzt, als gewöhnlich, wobei sich die Schmelzpunkte in der angegebenen Richtung verschoben; diese Ergebnisse sind durch \odot in Fig. 4 dargestellt.

Die von MEYER erhaltenen hohen Schmelzpunkte für Selen-Phosphorgemische werden dadurch erklärt, daß sich nur eine geringe Menge des Selenides, welches dem Gleichgewicht entspricht, gebildet hat. Der hohe Wert von 300° für P_4Se_3 gegenüber der Zahl 242° von MAI und unseren eigenen Beobachtungen scheint auf Gegenwart von rotem Phosphor in seinen Präparaten zurückzuführen zu sein. Die Extraktionsversuche stützen in Verbindung mit den anderen Erfahrungen den Schluß, daß P_4Se_3 eine bestimmte Verbindung ist.

Die Verfasser möchten Fräulein J. M. BAKER, B. Sc., die bei den Extraktionsversuchen geholfen hat, ihren Dank aussprechen.

Newcastle upon Tyne, University of Durham, Armstrong College.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1932.

Über das System Gold-Mangan

Von H. MOSER, E. RAUB und E. VINCKE

Mit 7 Figuren im Text

Über dieses System sind bisher Untersuchungen veröffentlicht worden von N. PARRAVANO und U. PERRET¹⁾ und von L. HAHN und S. KYROPOULOS²⁾. Beide Arbeiten stimmen in der Annahme einer Verbindung AuMn (Mangangehalt 21,8%) überein. Im übrigen sind die in ihnen aufgestellten Diagramme ziemlich verschieden. Gelegentlich einer Untersuchung über Weißgoldlegierungen ergab sich deshalb für uns die Notwendigkeit, das System Gold-Mangan erneut zu überprüfen.

I. Experimentelles

Die Untersuchung wurde mit Hilfe der üblichen thermoanalytischen und mikroskopischen Methoden vorgenommen. Das uns zur Verfügung stehende Mangan war 96,94%ig. Als Verunreinigungen enthielt es 1,02% Si, 0,15% Cu, 1,73% ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) und 0,15% P. Der Schmelzpunkt dieses Mangans wurde in guter Übereinstimmung mit anderen Autoren bei 1247° gefunden. Von den durch GAYLER³⁾ und durch PERSSON⁴⁾ festgestellten Umwandlungspunkten des Mangans wurde nur die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung bei 743° festgestellt, außerdem wurde ein zweiter Umwandlungspunkt bei 817° gefunden, der wahrscheinlich auf die genannten Verunreinigungen zurückzuführen ist. Das verwendete Gold hatte einen Reinheitsgrad von mindestens 99,9%.

Wegen der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit des Mangans bei den hohen Schmelztemperaturen bot die Auswahl geeigneter Schmelzrohre und Schutzrohre für das Thermoelement Schwierigkeiten. Mit Kohlerohren reagierte das Mangan unter Bildung von wasserzersetzlichen Carbiden. Hartporzellanrohre (der Staatlichen Sächs. Porzellanmanufaktur Freiberg, Sa.) konnten nur bei geringeren Mangangehalten (bis zu 15–20% Mn) verwendet werden.

¹⁾ N. PARRAVANO u. U. PERRET, Gazz. chim. ital. **45**, I (1915), 293.

²⁾ L. HAHN u. S. KYROPOULOS, Z. anorg. u. allg. Chem. **95** (1916), 105.

³⁾ GAYLER, I. IRON-Steel Inst. **115** (1927), 393.

⁴⁾ PERSSON, Nature **124** (1929), 333.

Manganreichere Legierungen bildeten mit den Wandungen des Schmelzrohres eine braun gefärbte zähe Schlacke. Als brauchbar erwiesen sich schließlich Magnesolitröhre (der Vereinigten Göttinger Werke), die zwar bei den goldarmen Legierungen vom Mangan auch etwas angegriffen wurden. Als Schutzrohre für das Thermoelement konnten Hartporzellanrohre Verwendung finden, deren unterer, mit der Schmelze in Berührung befindlicher Teil zuvor durch längeres Erhitzen im Knallgasgebläse zusammengesintert worden war.

Das Gewicht der einzelnen Schmelzen betrug jeweils 30 g. Um die Reaktion des Mangans mit dem Tiegelmaterial möglichst herabzusetzen, wurde das Schmelzgut in den auf etwas über den Schmelzpunkt des Goldes erhitzten Tiegel gegeben, und zwar wurde der größere Teil des Goldes zuerst eingesetzt, danach portionsweise das Mangan und schließlich das restliche Gold. Während des Schmelzens wurde das Schmelzgut mit dem Thermoelementschutzrohr gründlich durchgerührt. Durch dieses Schmelzverfahren ließ sich (wenigstens bei den nicht sehr manganreichen Legierungen) weitgehend vermeiden, daß das schmelzende Mangan in direkte Berührung mit den Tiegelwandungen kam.

Als Schutzgas für die Schmelzen diente Wasserstoff, der vorher je eine Waschflasche mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung, alkalischer Pyrogallollösung und konzentrierter Schwefelsäure passiert hatte.

Da bei Gegenwart von Stickstoff die Gefahr der Mangannitridbildung gegeben ist, wurde in mehreren Versuchen der Wasserstoff noch über erhitztes Magnesium geleitet. Diese Legierungen erwiesen sich bei der Thermoanalyse und auch bei der mikroskopischen Untersuchung gleich den ohne diese Reinigung des Schutzgases erschmolzenen, weshalb sie bei den weiteren Versuchen unterblieb.

Zur Kontrolle der Zusammensetzung wurden von den Legierungen des öfteren Goldproben gemacht. Hierbei wurde festgestellt, daß die Abweichung von der gewollten Zusammensetzung stets zwischen 0,2 und 0,3% schwankte. Gleichzeitig zeigte sich, daß die manganreichen Legierungen sehr stark seigern, was auch bei der mikroskopischen Untersuchung beobachtet wurde. Diese Legierungen wurden mehrfach umgeschmolzen. Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug 25°/min, bei den stark seigernden, manganreichen Schmelzen wurde sie auf 50–60°/min erhöht. Auf den Erhitzungskurven traten die Haltepunkte und die Verzögerungen im allgemeinen nicht so scharf auf wie bei den Abkühlungskurven, sie lagen aber innerhalb der Fehlergrenzen bei den gleichen Temperaturen.

Vor der Aufnahme der Abkühlungskurven wurden alle Legierungen 50—100° über die Liquiduskurve erhitzt, der Verlauf jeder Abkühlungskurve wurde bis zu 300° herab verfolgt. Die Messung der Temperatur geschah in üblicher Weise mit dem Platin-Platin-rhodiumthermoelement.

Die Farbe der Legierungen war bis etwa 10% Mangan goldgelb, bei höheren Mangangehalten grauweiß. Bis zu etwa 20% Mangan waren die Proben noch schwach deformierbar.

Alle für die mikroskopische Untersuchung notwendigen Glühungen wurden in Wasserstoff vorgenommen, zum Abschrecken von getemperten Legierungen oder von Schmelzen diente Wasser von 12—15°. Als Ätzmittel erwies sich bis zu etwa 25% Mangan verdünntes Königswasser als geeignet. Bei Legierungen mit höheren Mangangehalten wurde alkoholische Jodtinktur verwendet. Von 60—100% Mangan erübrigte sich die Anwendung eines besonderen Ätzmittels, da nach dem Polieren das Gefüge schon deutlich genug sichtbar war.

Tabelle 1

| Nr. | Gewichts-% | | Liqui- dus | Thermische Effekte zwischen Liquidus und Solidus | Soli- dus | Haltepunkte | | | |
|-----|------------|------|---------------|--|--------------|-------------|-----|--------|------|
| | Au | Mn | | | | I | II | III | |
| | | | | | | | | Beginn | Ende |
| 1 | 100 | 0 | 1064 | — | — | — | — | — | — |
| 2 | 97,5 | 2,5 | 1035 | — | 1025 | — | — | — | — |
| 3 | 95 | 5 | 1023 | — | 1014 | — | — | 643 | 577 |
| 4 | 90 | 10 | 992 | — | 979 | — | — | 694 | 653 |
| 5 | 88 | 12 | 977 | — | 963 | — | — | 701 | 607 |
| 6 | 87 | 13 | 1015 | — | 972 | — | — | — | 605 |
| 7 | 85 | 15 | 1079 | — | 1066 | — | — | — | 586 |
| 8 | 80 | 20 | 1225 | — | 1189 | — | — | — | — |
| 9 | 78,2 | 21,8 | 1237 | — | — | — | — | — | — |
| 10 | 75 | 25 | 1226 | — | 1195 | — | — | — | — |
| 11 | 70 | 30 | 1208 | — | 1143 | — | — | — | — |
| 12 | 65 | 35 | 1144 | — | 1093 | — | 512 | — | — |
| 13 | 60 | 40 | 1107 | — | 1073 | — | — | — | — |
| 14 | 55 | 45 | 1092 | — | 1072 | — | 530 | — | — |
| 15 | 50 | 50 | 1120 | — | 1073 | — | 569 | — | — |
| 16 | 45 | 55 | 1131 | — | 1076 | — | 580 | — | — |
| 17 | 42,5 | 57,5 | 1163 | — | 1075 | — | 524 | — | — |
| 18 | 40 | 60 | 1177 | 1136 | — | — | 564 | — | — |
| 19 | 35 | 65 | 1190 | 1156 | — | — | 571 | — | — |
| 20 | 30 | 70 | 1194 | 1138 | — | — | — | — | — |
| 21 | 25 | 75 | 1204 | 1134 | — | — | 672 | — | — |
| 22 | 20 | 80 | 1215 | — | 1148 | 799 | 595 | — | — |
| 23 | 15 | 85 | 1223 | — | 1152 | 780 | 613 | — | — |
| 24 | 10 | 90 | 1224 | — | 1173 | 778 | 686 | — | — |
| 25 | 5 | 95 | 1224 | — | 1178 | 791 | 581 | — | — |
| 26 | 0 | 100 | 1247 | — | — | 817 | 743 | — | — |

Die Ergebnisse der Thermoanalyse gibt Tabelle 1 wieder. Fig. zeigt das daraus unter Benutzung der mikroskopischen Beobachtungen aufgestellte Diagramm.

2. Die Kristallisation

Wie man aus Tabelle 1 und Fig. 1 ersieht, erstarren die Schmelzen mit Mangangehalten von 0—40% unter Mischkristallbildung (γ -Mischkristalle). Die Schmelzkurve weist bei 977° und einem Mangangehalt

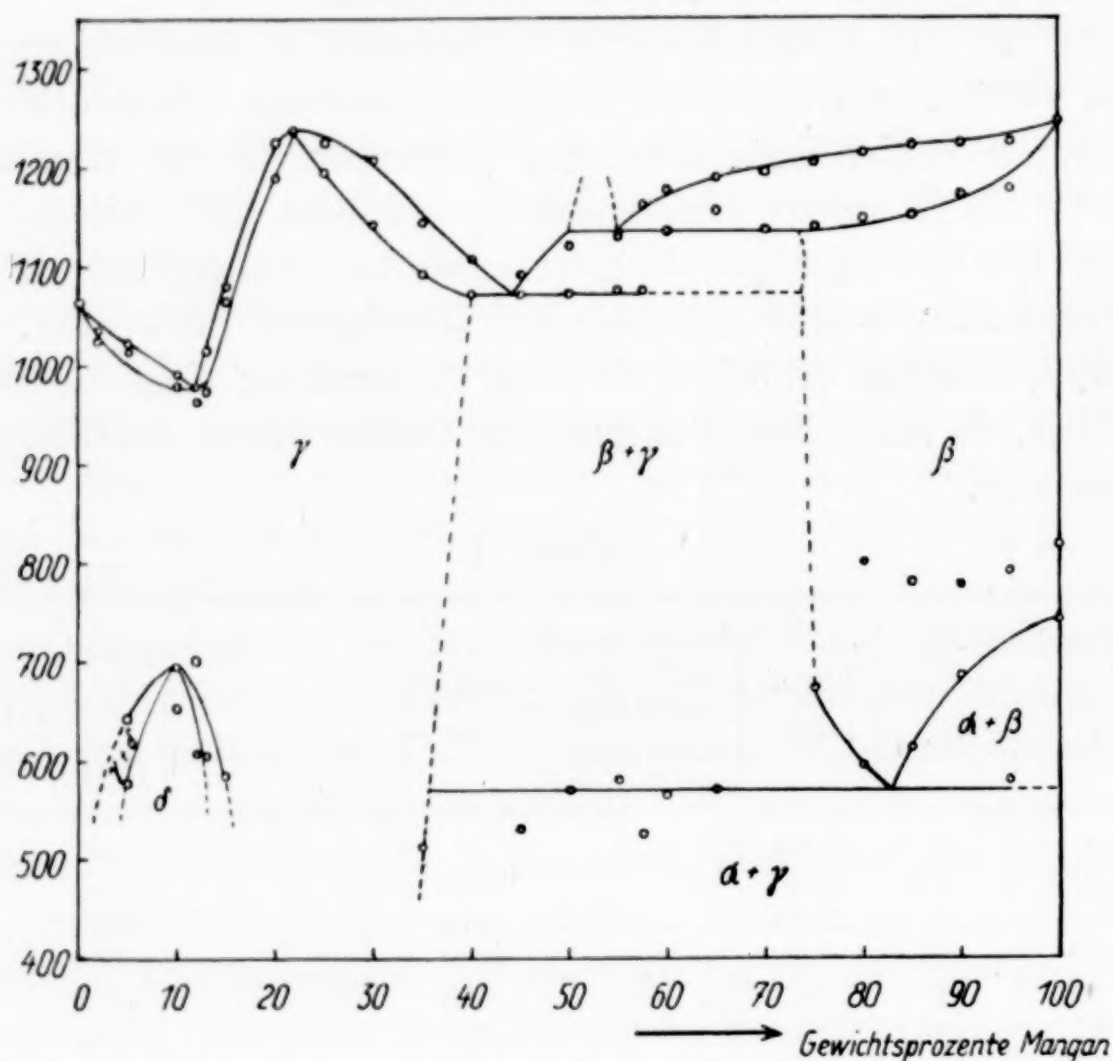


Fig. 1

von 12% ein Minimum auf, bei 21,8% Mangan, entsprechend der Verbindung AuMn, erreicht sie mit 1237° ein Maximum.

Im Mikroskop erscheinen die Legierungen mit 0—22% Mangan nach längerem Tempern bei 900—1000° homogen. Für das von PARRAVANO und PERRET angenommene Eutektikum zwischen 10,5 und 14% Mn konnten keine Anhaltspunkte gefunden werden. Legierungen, deren Mangangehalt über 22% lag, konnten auch durch sehr langes Glühen nicht mehr homogenisiert werden. Diese Legierungen lassen sich auch überhaupt nicht mehr deformieren, weshalb dies bekannte Hilfsmittel, das Eintreten des Gleichgewichtszustandes zu beschleunigen, bei ihnen nicht angewendet werden kann.

In den manganreicheren Legierungen von 40 bis etwa 75% tritt ein Eutektikum auf. Die eutektische Konzentration liegt in guter Übereinstimmung zwischen Thermoanalyse und mikroskopischer Untersuchung bei 44% Mangan, die Temperatur der Eutektikalen beträgt 1073°. Thermoanalytisch kann man dieses Eutektikum nur bis zu etwa 60% Mangan feststellen, im Gefügebild tritt es aber noch bei Legierungen bis zu 80% Mangan auch nach längerem Tempern auf. Die Grenzen des Eutektikums auf der Manganseite haben wir bei etwa 73–75% anzunehmen.

Die Liquiduskurve verläuft bei Schmelzen mit Mangangehalten zwischen 50 und 55 und zwischen 85 und 95% nahezu horizontal. Hieraus könnte auf Mischungslücken im flüssigen Zustande

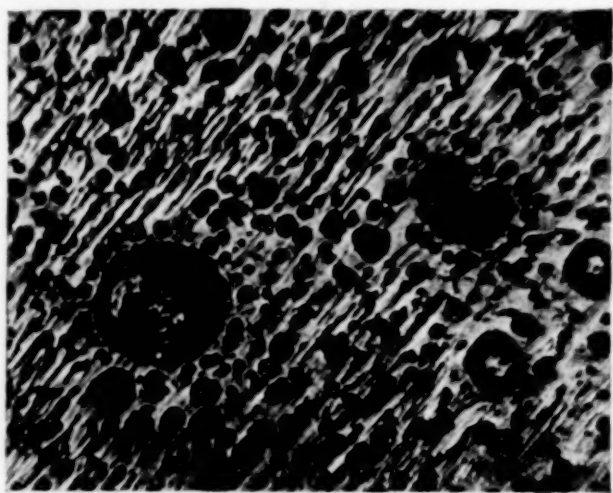


Fig. 2. 55% Mn flüssig in kaltes Wasser abgeschreckt; ungeätzt. $\times 150$

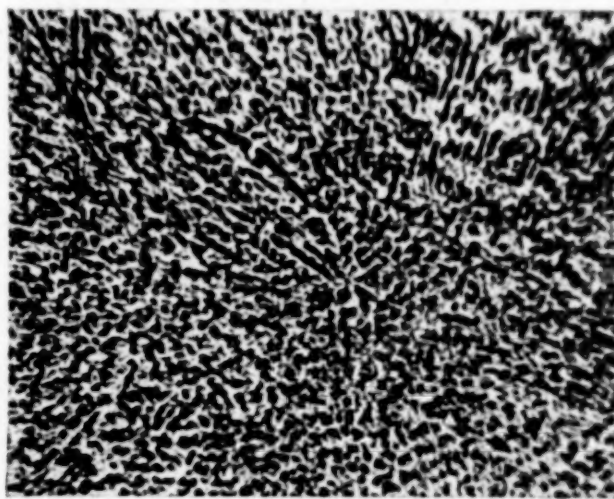


Fig. 3. 60% Mn flüssig in kaltes Wasser abgeschreckt; Jodtinktur. $\times 150$

geschlossen werden. Langsam erstarrte Legierungen, deren Zusammensetzung innerhalb der beiden genannten Konzentrationsbereiche lag, zeigten in keinem Fall Andeutungen für das Auftreten irgendeiner Mischungslücke im flüssigen Zustande. Wurden Schmelzen mit 50–55% Mangan jedoch flüssig von etwa 1150° durch Eingießen in kaltes Wasser abgeschreckt, so erschien das in Fig. 2 wiedergegebene Gefüge, das für eine erstarrte Emulsion eigentümlich ist. Die Legierungen mit über 55 oder unter 50% Mangan hatten auch nach dem Abschrecken der Schmelze das gleiche Gefüge wie die langsam erstarrten Proben gleicher Zusammensetzung (vgl. Fig. 3), nur waren infolge der schnelleren Erstarrungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit die Kristallite feiner. Nach diesen Befunden müssen wir also im System Gold-Mangan eine Mischungslücke im flüssigen Zustande annehmen, die von 50–55% Mangan reicht. Die beiden Schmelzen trennen sich jedoch nicht zu Schichten voneinander,

sondern bilden eine feine Emulsion. Das horizontale Stück der Liquiduskurve bei etwa 1130° stellt eine Monotektikale dar, aus der manganreiche Schmelze sich unter Abscheidung manganreicher Kristallite in die manganärmere Schmelze umwandelt. Diese Monotektikale kann noch bis zu Mangangehalten von etwa 70% thermoanalytisch festgestellt werden. Da in der vorliegenden feinen Emulsion die sich bildende manganarme Flüssigkeit bei genügend langsamer Erstarrung sich stets mit der schon vorhandenen vereinigen kann, tritt die Mischungslücke im flüssigen Zustande nach langsamer Erstarrung überhaupt nicht mehr in die Erscheinung.¹⁾

Die Gold-Manganlegierungen nehmen durch diese offenbar vorhandene, auch von PARRAVANO und PERRET festgestellte Mischungslücke im flüssigen Zustande eine Sonderstellung unter den Legierungen des Goldes ein.

Zwischen 85 und 95% Mangan existiert im flüssigen Zustand keine Mischungslücke, da die mikroskopische Untersuchung von flüssig abgeschreckten als auch langsam erstarrten Legierungen keinerlei Anhaltspunkte dafür lieferte. Möglicherweise hängt der Horizontalverlauf der Liquiduskurve zwischen 85 und 95% Mangan mit der $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -Umwandlung des Mangans bei 1191° , die bei dem von uns benutzten Mangan allerdings nicht festgestellt werden konnte, zusammen. In diesem Falle würden die auf den Abkühlungskurven bei 1224° beobachteten Haltepunkte nicht dem Erstarrungsbeginn entsprechen, sondern der Temperatur des non-varianten Gleichgewichts zwischen γ -Manganmischkristallen, Schmelze und β -Manganmischkristallen. Da die Temperatur der Ausscheidung der primären γ -Manganmischkristalle sicherlich nur wenig über der Temperatur des erwähnten Gleichgewichts liegt, besteht die Wahrscheinlichkeit, daß sie bei den verhältnismäßig hohen Temperaturen auf den Abkühlungskurven überhaupt nicht in die Erscheinung tritt. In das in Fig. 1 wiedergegebene Diagramm wurde dieses wahrscheinlich vorhandene Gleichgewicht nicht mit aufgenommen, weil unsere Versuche doch noch zu wenig Anhaltspunkte dafür bieten.

Oberhalb etwa 75% Mangan bilden sich bei der Erstarrung wieder Mischkristalle. Auch durch längeres Tempern bei höherer Temperatur lassen sich diese nicht vollkommen homogenisieren.

¹⁾ W. GUERTLER, Metallographie 1 (1912), 301.

Erst bei Legierungen mit über 90% ist dies einigermaßen schnell zu erreichen. Im Mikroskop sieht man bei ihnen nur noch die sich auf den Korngrenzen ansammelnden Verunreinigungen, wie Fig. 4 zeigt.

3. Veränderungen im festen Zustande

Im festen Zustande wurden drei verschiedene Umwandlungen beobachtet, von denen zwei durch Umwandlungen des Mangans veranlaßt werden. Die dritte Umwandlung vollzieht sich in den goldreichen Mischkristallen mit zwischen 5 und 15% liegenden Mangangehalten. Sämtliche Umwandlungen sind mit sehr gut feststellbaren, ziemlich starken Wärmeeffekten verbunden. Alle drei Umwandlungen lassen sich verhältnismäßig leicht unterkühlen, weshalb auch ihre Temperaturen oft schlecht reproduzierbar waren.

Die erste bei etwa 800° liegende Umwandlung läßt sich bei Legierungen mit 80—100% Mangan beobachten. Offenbar ist sie nicht dem Diagramm Gold-Mangan eigen, sondern wird durch mit dem Mangan in die Legierungen gelangte Verunreinigungen veranlaßt. Die zweite, schon von PARRAVANO und PERRET beobachtete, aber nicht näher gedeutete, mit starker Volumenzunahme verbundene Veränderung im festen Zustande hängt mit der $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung des Mangans zusammen. Im Gegensatz zum β -Mangan besitzt das α -Mangan nur ein geringes Lösungsvermögen für Gold. Die bei hoher Temperatur beständigen β -Manganmischkristalle erleiden daher bei der Abkühlung einen eutektoiden Zerfall in α -Mangan, bzw. α -Manganmischkristalle und γ -Kristalle. Fig. 5 zeigt diesen Zerfall einer Legierung mit 5% Gold. Das Eutektoid tritt meistens in feinlamellarer oder feinkörniger Struktur auf, daneben konnten des öfteren auch bei Legierungen,

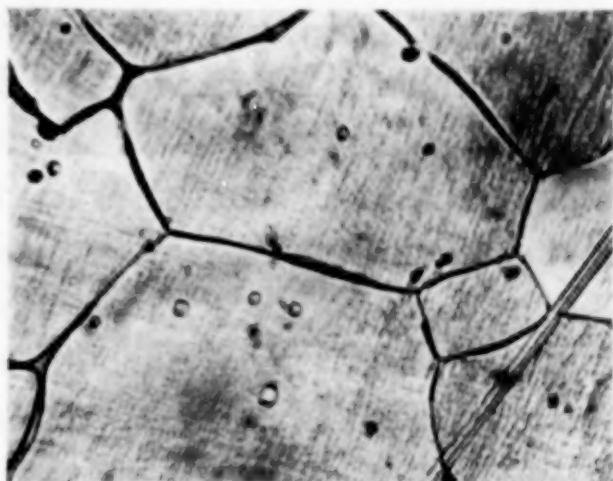


Fig. 4. 95% Mn 3 Stunden bei 1000° getempert; ungeätzt. $\times 270$

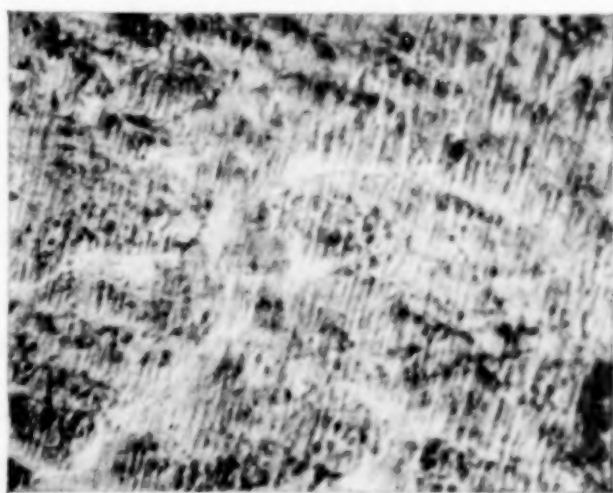


Fig. 5. 95% Mn langsam abgekühlt; ungeätzt. $\times 370$

die den Zerfall durchgemacht hatten, martensitähnliche Strukturen beobachtet werden. Die Zusammensetzung des Eutektoids liegt bei etwa 17% Gold und 83% Mangan und seine Temperatur im Mittel bei 570°.

Die dritte Umwandlung im Bereich der γ -Gold-Manganmischkristalle erstreckt sich über einen größeren Temperaturbereich. Bei etwa 10–12% Mangan weist das Umwandlungsintervall ein Maximum auf, aber auch bei diesem geht die Wärmeentbindung nach den thermoanalytischen Befunden in einem größeren Temperaturbereich vor sich. Im Schliffbild äußert sich diese Umwandlung im Auftreten eines nadeligen, martensitähnlichen Gefüges, wie Fig. 6 an einer 13% Mangan enthaltenden Legierung nach dreistündigem Tempern bei 550° zeigt.



Fig. 6

13% Mn 2 Stunden bei 900° homogenisiert; 3 Stunden bei 550° getempert; verdünntes Königswasser. $\times 420$

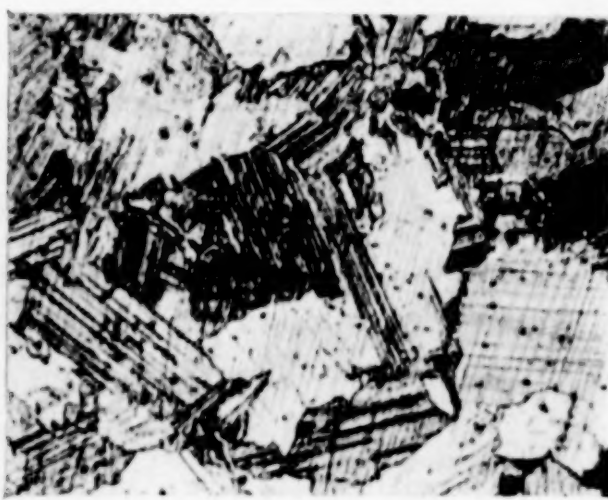


Fig. 7

10% Mn 2 Stunden bei 900° homogenisiert; 2 Stunden bei 550° getempert; verdünntes Königswasser. $\times 180$

In einigen Fällen führt die mit der Umwandlung verbundene Umkristallisation auch dazu, daß die einzelnen Polygone sich mit dicht beieinanderliegenden Streifen durchziehen, die offenbar als Zwillingsstreifen zu deuten sind. (Fig. 7.) Die gleiche Beobachtung machten HAUGHTON und PAYNE¹⁾ bei Gold-Kupferlegierungen, deren Zusammensetzung nahezu der Verbindung AuCu entsprach.

Ein zweiphasiges Zustandsfeld innerhalb des Umwandlungsintervalls ließ sich mikroskopisch nicht einwandfrei nachweisen. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die Umwandlung der γ -Mischkristalle in die neue Mischkristallart, die δ -Mischkristalle, über ein schmales heterogenes Zustandsfeld hinweg erfolgt.

Zur weiteren Untersuchung dieser Umwandlung wurde die Härte einiger Legierungen nach verschiedener thermischer Vorbehandlung

¹⁾ J. L. HAUGHTON u. R. PAYNE, Journ. Inst. Met. 46 (1931), 457.

bestimmt. Für die Härtebestimmung stand eine kleinere Brinellpresse zur Verfügung, die Belastung betrug 62,5 kg, die Belastungsdauer 30 Sek. Die Stärke der Probestücke betrug 2—2,7 mm. Die für die Brinellprobe bestimmten Legierungen wurden in Magnesolitrohren unter Wasserstoff geschmolzen und in eiserne Gießformen zu Planschen von 3 mm Stärke vergossen, aus denen die Versuchsstücke ausgesägt wurden. Von verschiedenen Stellen genommene Proben zeigten, daß die Gußstücke nicht merklich geseigert waren. Sämtliche Proben wurden durch zweistündiges Glühen bei 900° homogenisiert. Ein Teil dieser geglühten Stücke wurde für die Brinellprobe zurückbehalten, die übrigen glühte man dann 2 Stunden bei 500, 550 oder 650°. Von diesen Proben wurde ebenfalls ein Teil zur Härtebestimmung benutzt, während man den Rest wieder 2 Stunden bei 900° glühte. Nach jeder Glühung wurde in kaltes Wasser abgeschreckt. Die Ergebnisse der Brinellhärtebestimmungen sind in Tabelle 2 niedergelegt.

Tabelle 2

| Nr. | Gewichts-% Mangan | Geglüht bei ° C | Glühdauer in Stunden | Brinellhärte kg/mm ² |
|-----|----------------------|--------------------|-------------------------|------------------------------------|
| 1 | 5 | 900 | 2 | 48,9 |
| | | 900 | 2 | 60,1 |
| | | 500 | 2 | |
| | | 900 | 2 | 43,1 |
| | | 500 | 2 | |
| | | 900 | 2 | |
| 2 | 10 | 900 | 2 | 148,8 |
| | | 900 | 2 | 210,3 |
| | | 550 | 2 | |
| | | 900 | 2 | 151,3 |
| | | 550 | 2 | |
| | | 900 | 2 | |
| 3 | 15 | 900 | 2 | 152,7 |
| | | 900 | 2 | 147,0 |
| | | 550 | 2 | |
| | | 900 | 2 | 132,3 |
| | | 650 | 2 | |
| | | 900 | 2 | 149,0 |
| | | 550 | 2 | |
| | | 900 | 2 | |

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, ist der Übergang der γ -Mischkristalle in die δ -Mischkristalle bei den Legierungen mit 5 und 10% Mangan mit einer starken Härtesteigerung verbunden. Die Härte

der 15%igen Gold-Manganlegierung zeigt nach dem Tempern unterhalb des Umwandlungsintervalls keine Härtezunahme mehr. Wird durch Tempern bei über dem Umwandlungsbereich liegenden Temperaturen die erfolgte Umwandlung rückgängig gemacht, so sinkt die Härte wieder auf den ursprünglichen Betrag.

Diese Umwandlung der γ -Gold-Manganmischkristalle hat nach den beschriebenen Beobachtungen viel Analogien zu der in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern eingehend untersuchten Umwandlung innerhalb der Gold-Kupfermischkristalle mit etwa 36—65 Atom-% Cu.¹⁾ Nach den Ergebnissen dieser Arbeiten wandeln sich diese homogenen Gold-Kupferlegierungen über ein zweiphasiges Zustandsfeld hinweg in eine zweite Mischkristallart um, in der die Verbindung AuCu auftritt.

Das Vorhandensein einer solchen ausgezeichneten Gold-Manganmischung innerhalb der δ -Mischkristalle ist wahrscheinlich. Hierüber, besonders auch über das Atomverhältnis von Gold und Mangan in der vermuteten Verbindung, sollen weitere Versuche Klarheit bringen.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, wofür wir ihr unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Für die leihweise Überlassung von Feingold sind wir der Filiale der Deutschen Bank und Diskontogesellschaft in Schwäbisch-Gmünd, für die Schenkung größerer Mengen Mangan der Firma Dr. Ed. Müller in Olpe i. W. sehr zu Dank verpflichtet.

¹⁾ G. GRUBE, G. SCHÖNEMANN, F. VAUPEL u. W. WEBER, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 41; N. S. KURNAKOW u. N. W. AGEW, Journ. Inst. Met. **46** (1931), 481; J. L. HAUGHTON u. R. PAYNE, l. c.

Schwäbisch-Gmünd, Forschungsinstitut für Edelmetalle.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1932.

Härtbare Bleilegierungen

Von B. GARRE und F. VOLLMERT

Mit 8 Figuren im Text

In früheren Veröffentlichungen¹⁾ wurde über aushärtbare Blei-Nickel-Cadmium- und Blei-Antimon-Cadmium-Legierungen berichtet. Im folgenden wird der Einfluß von Silber, Zinn und Cadmium zum Blei behandelt.

Zusatz von Ag_3Sn

Beginn und Ende der Kristallisation bis zum Zusatz von 7% Ag_3Sn zum Blei sind in Fig. 1 aufgetragen. Blei bildet danach mit

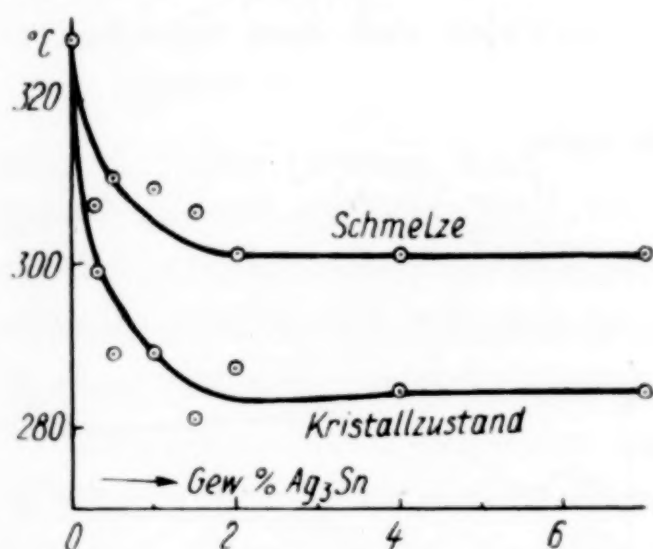


Fig. 1. Pb- Ag_3Sn

Beginn und Ende der Erstarrung

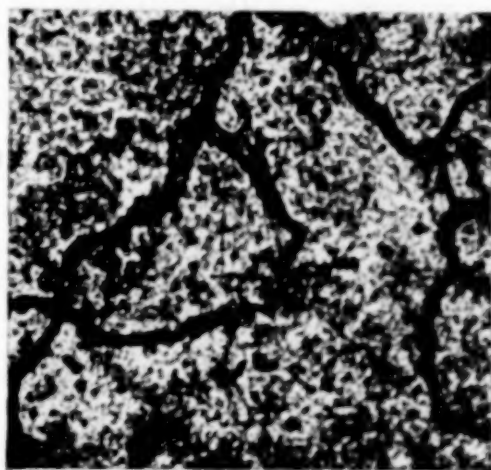


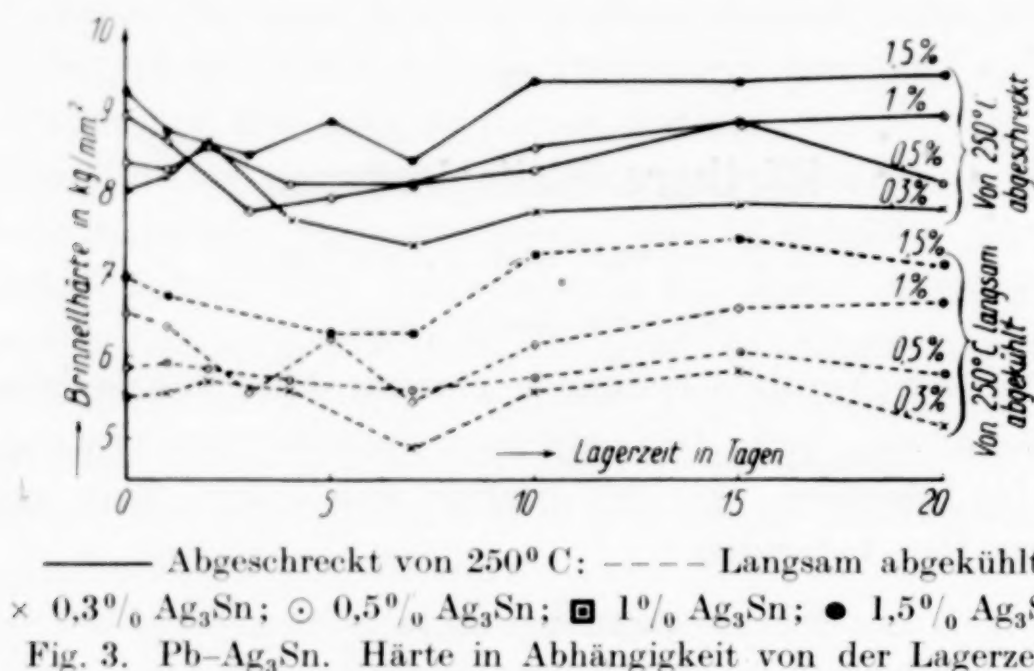
Fig. 2. 95% Pb + 5% Ag_3Sn
25% gewalzt und 1 Std. bei
190° rekristallisiert (Misch-
kristallbildung); $v = 145 \times$

Ag_3Sn Mischkristalle. Durch Schliffuntersuchungen wird diese Annahme bestätigt (Fig. 2).

Die Ergebnisse der Härteuntersuchungen stellt Fig. 3 dar. Es ist ersichtlich, daß nach Abschrecken von 250° C in Wasser gegenüber den langsam abgeschreckten Proben ein deutlich merklicher Härteunterschied besteht. Sämtliche Konzentrationen der abgeschreckten Legierungen haben eine höhere Härte als die langsam abgekühlten. Eine merkliche Aushärtung durch Lagerung bei

¹⁾ B. GARRE, A. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **198** (1931), 297—309; **205** (1932), 42.

Zimmertemperatur oder Anlassen bei niedrigen Temperaturen tritt jedoch nicht ein.



Die Härteprüfungen wurden vorgenommen, nachdem die gegossenen Probestücke um 25% kaltgewalzt und eine Stunde bei 250° C geglüht waren.

Zusatz von AgCd₄

Fig. 4 zeigt Beginn und Ende der Kristallisation bis 5% Zusatz von AgCd₄ zum Blei. Es bilden sich Mischkristalle, was die Schlißuntersuchung bestätigt. Sein Bild ist dem der Fig. 2 ganz ähnlich.

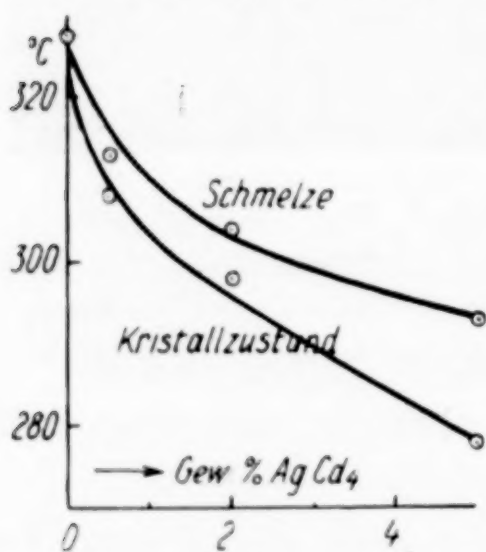
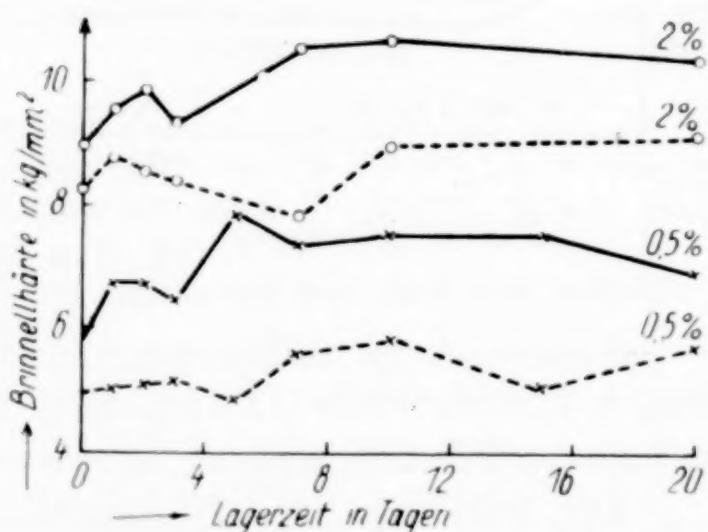


Fig. 4. Pb-AgCd₄. Beginn und Ende der Erstarrung



Nach Abschrecken der gewalzten und ausgeglühten Proben zeigt sich im Gegensatz zu den langsam abgekühlten Legierungen eine geringe Härtesteigerung (Fig. 5). Die Anfangshärte der ab-

geschreckten Legierungen ist auch in diesen Fällen größer als die der langsam abgekühlten.

Zusatz von Ag_2Cd_3

Bei der Untersuchung dieser Legierungen bis zu 2% Ag_2Cd_3 -Zusatz zum Blei wurde ebenfalls Mischkristallbildung festgestellt.

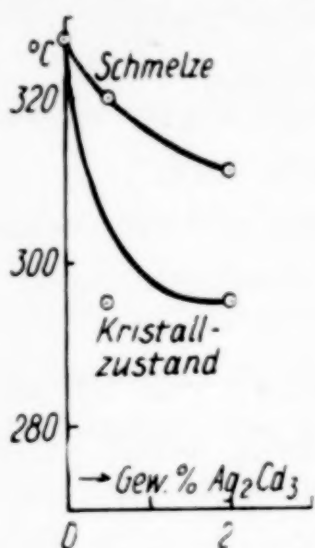
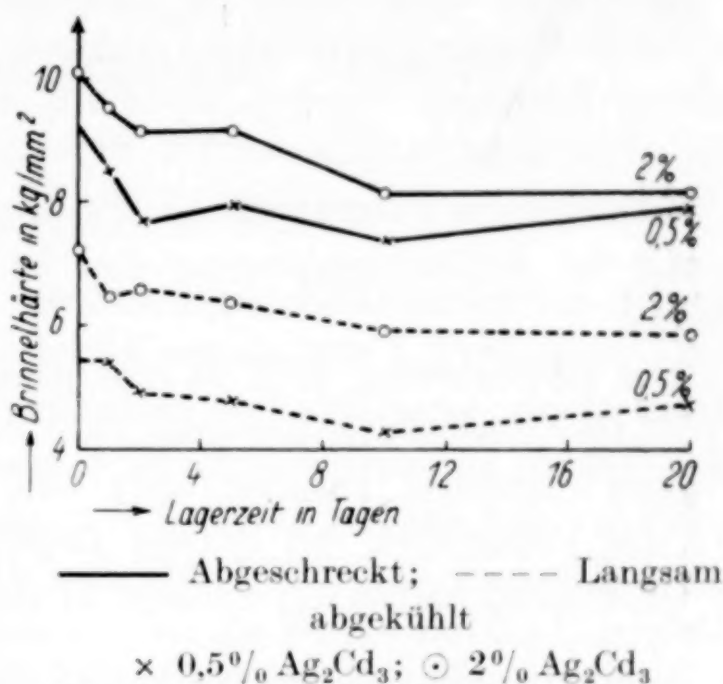


Fig. 6. $\text{Pb-Ag}_2\text{Cd}_3$
Beginn und Ende der
Erstarrung



— Abgeschreckt; ---- Langsam
abgekühlt
× 0,5% Ag_2Cd_3 ; ○ 2% Ag_2Cd_3

Fig. 7. $\text{Pb-Ag}_2\text{Cd}_3$. Härte in Abhängig-
keit von der Lagerzeit

(Fig. 6). Bei höheren Konzentrationen von Ag_2Cd_3 tritt beim Arbeiten an der Luft starke Oxydation ein, so daß eine Untersuchung höherer Konzentrationen vorläufig unterblieb.

Die abgeschreckten Proben zeigen auch in diesem Falle eine höhere Härte als die langsam abgekühlten. Merkwürdigerweise aber fällt die Härte sowohl bei den abgeschreckten wie auch bei den langsam abgekühlten Legierungen im Gegensatz zu den bisher untersuchten Bleilegierungen mit der Zeit langsam ab, wie Fig. 7 zeigt.

Fig. 8 zeigt den Unterschied der Härten der abgeschreckten und der langsam abgekühlten Bleilegierungen, woraus der günstigste Zusatz abzulesen ist.

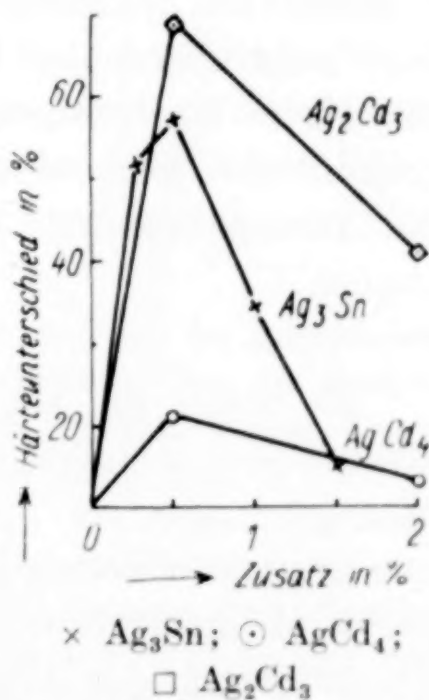


Fig. 8. Härteunterschied
nach 20 Tagen zwischen
abgeschreckten und lang-
sam abgekühlten Proben
in Prozenten in Abhängig-
keit von der Konzentration
des Zusatzes

Die Ätzung von Bleilegierungen

Zur Ätzung von Bleilegierungen werden insbesondere vorgeschlagen:

heiße Schwefelsäure,
 heiße Salpetersäure,
 alkoholische Salpetersäure,
 Essigsäure + Wasserstoffsuperoxyd,
 konzentrierte Salzsäure.

Die heiß anzuwendenden Ätzmittel kommen für Legierungen, die durch Wärmebehandlung verändert werden, nicht in Frage. Die anderen Lösungen ergeben nicht für alle Bleilegierungen einwandfreie Ätzbilder.

Das von uns ausgearbeitete Ätzverfahren ermöglicht eine schnelle Ätzung bei Zimmertemperatur und ist für alle Bleilegierungen anwendbar.

Die Bleilegierung wird in eine gesättigte Lösung von Bleinitrat in 50%iger Essigsäure, der man kurz vor der Ätzung einige Tropfen 30%iges Perhydrol zusetzt, etwa eine Minute lang gelegt. Darauf wird das Probestück mit Wasser abgespült und ungeachtet der auf der Oberfläche haftenden Schicht in eine Lösung gelegt, die aus

120 cm³ konzentrierter Salzsäure,
 100 cm³ Wasser,
 90 g Kupferchlorid, kristallisiert,

besteht. Nach Einwirkung etwa einer Minute wird das Probestück in Wasser abgespült. Die auf der Oberfläche haftende Schicht wird mit einem Wattebausch, der mit ammoniakalischer Weinsäurelösung getränkt ist, leicht abgerieben. Nach Trocknung der Oberfläche ist die Ätzung beendet. Das Ätzbild des Pb ist dem der Fig. 2 ganz ähnlich.

Zusammenfassung

Es wurde die Härtesteigerung von Blei durch Zusatz geringer Mengen der metallischen Verbindungen Ag₃Sn, AgCd₄ und Ag₂Cd₃ verfolgt.

Ein neues Ätzverfahren, das für alle Bleilegierungen anwendbar ist, wird angegeben. — Der Helmholtzgesellschaft sind wir für Unterstützung der Arbeit zu großem Danke verpflichtet.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Festigkeitslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Oktober 1932.

Tensimetrische Untersuchungen über das Verhalten einiger Kohlen gegenüber Schwefel

VON ROBERT JUZA UND WILHELM BLANKE

Mit 3 Figuren im Text

Das Aufnahmevermögen verschiedener Kohlesorten für Schwefel ist in neuerer Zeit durch zahlreiche Versuche von I. P. WIBAUT¹⁾ weitgehend aufgeklärt worden. Holzkohlen und aktivierte und nicht aktivierte Zuckerkohlen nehmen, unter Druck mit Schwefel auf 500—600° erhitzt, sehr beträchtliche Mengen (15—25%) mit Schwefelkohlenstoff nicht extrahierbaren Schwefels auf. Durch Erhitzen solcher Präparate im Vakuum konnten Anhaltspunkte für die Menge und die Bindefestigkeit des aufgenommenen Schwefels gewonnen werden; selbst bei 1000° bleibt unter Umständen noch eine nennenswerte Menge (2 bis 3%) Schwefels gebunden. WIBAUT vertritt in seiner letzten Abhandlung die Anschauung, dieser Schwefel sei durch die ungesättigten Atome der Kohlenoberfläche verfestigt, welcher Anschauung sich ganz neuerdings U. HOFMANN unter Benennung solcher Gebilde als „Oberflächenverbindungen“ anschließt.²⁾ Nun ist im hiesigen Laboratorium ein Verfahren zur systematischen Untersuchung von Sul-

¹⁾ Bereits BERZELIUS (Lehrbuch 1825, Bd. I, 1, S. 305) hat die Erscheinung der Aufnahme von Schwefel durch poröse Kohle beschrieben. Aus der neueren Literatur sind besonders Untersuchungen von W. G. MIXTER, Amer. Journ. Science (3), **45** (1893), 363, von A. POWELL, Journ. Am. chem. Soc. **45** (1923), 1 und von E. GRÜNERT, Diss. Dresden 1929, zu nennen. Die Arbeit GRÜNERT's behandelt die technisch bedeutsame Frage nach der Entschwefelung natürlicher Kohlen, bei der die Sachlage durch die Anwesenheit von Fremdstoffen allerdings viel verwickelter wird. Die umfassenden Arbeiten von I. P. WIBAUT und Mitarbeitern finden sich: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **38** (1919), 132; **41** (1922), 153; **43** (1924), 731; ferner Proc. Sect. Sc. K. Acad. v. Wetenschappen. Amsterdam **32** (1929), 501.

²⁾ U. HOFMANN, Vers. d. Naturf. u. Ärzte 1932. Ref. vgl. Z. angew. Chemie **45** (1932), 658 usw. Der Ausdruck „Oberflächenverbindungen“ erinnert an den 1904 von W. BILTZ [Ber. **37** (1904), 1112] vorgeschlagenen Ausdruck „Adsorptionsverbindungen“ für die Stoffe und „Zustandsaffinität“ für das Ursächliche des Zustandekommens solcher Stoffe.

fiden mit Hilfe der Tensionsanalyse ausgearbeitet worden.¹⁾ Man konnte erwarten, daß mit diesem Verfahren der Zuordnung von Schwefeldampfdruck und Schwefelkonzentration der Bodenkörper, wie es bei der Untersuchung echter Sulfide von Metallen erprobt war, auch bei dem System Kohle-Schwefel zur Ergänzung der vorliegenden Erfahrungen sich weitere sichere Aussagen über die Menge und Bindungsfestigkeit des Schwefels in Abhängigkeit von Temperatur und Gattung der Kohle ergeben würden. Auf Vorschlag von Herrn Prof. BILTZ haben wir eine derartige Untersuchung ausgeführt.

Präparate

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Präparate wurden vor allem poröse und hochaktive Kohlen berücksichtigt. Es wurden folgende Kohlen untersucht:

Präparat 1. Zuckerkohle I. In einem Porzellantiegel wurde Saccharose (Kahlbaum) zum Schmelzen erhitzt und unter ständigem Umrühren verkohlt. Wenn während der Verkohlung des Zuckers nicht gerührt wurde, erhielt man ein außerordentlich feinverteiltes Präparat, das bei dem Evakuieren verstäubte, von Schwefeldampf mitgerissen wurde und die Kapillaren der Apparatur zusetzte. Durch das Rühren während der Verkohlung erhielt man relativ dichte, koksartig aussehende Stückchen, die einen Durchmesser von etwa 3 mm hatten. Die so erhaltenen Kohlen wurden zunächst in einem offenen Tiegel 2 Stunden geglüht und dann zur weiteren Reinigung und Aktivierung 10 Stunden bei 900–1000° im Chlorstrom erhitzt.

Präparat 2. Zuckerkohle II ist im wesentlichen in der gleichen Weise wie Zuckerkohle I hergestellt.

Präparat 3. Technische Kohle I ist eine mit Wasserdampf aktivierte Kohle „AKT“ der Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik, Frankfurt a/M.

Präparat 4. Technische Kohle II ist eine mit Chlorzink aktivierte, aus Mandelholz hergestellte Gasmaskenkohle „G 1000“ des Vereins für chemische und metallurgische Produktion, Aussig a/Elbe.

Präparat 5. Amerikanischer Gasruß Marke „Capot“, ist ein sehr feinteiliger und aktiver Ruß, der in der Gummiindustrie Verwendung findet. Seine Adsorptionsfähigkeit gegen Diphenylguanidin ist 25–30%, sein Schüttvolumen 150–200 cm³/50 g.

Präparat 6. „Thermatomic“ ist ein ausgesprochen grober, nicht aktiver amerikanischer Gasruß, der gleichfalls für die Gummiindustrie bestimmt ist.

¹⁾ 1. W. BILTZ u. R. JUZA, Über den thermischen Zerfall von PtS₂, PtS und CuS, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 161. 2. R. JUZA u. W. BILTZ, Über die Verwandtschaft von Schwefel zu Rhenium I, Z. Elektrochem. **37** (1931), 498. 3. R. JUZA u. W. BILTZ, Das Zustandsdiagramm Pyrit, Magnetkies, Troilit und Schwefeldampf, beurteilt nach Schwefeldampfdrucken, Röntgenbildern, Dichten und magnetischen Messungen, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 273.

Seine Adsorptionsfähigkeit gegen Diphenylguanidin ist 2–5%, sein Schüttvolumen 120–130 cm³/50 g.

Präparat 7. Ceylongraphit wurde in einer Porzellanreibschale zerkleinert und je dreimal mit Salzsäure und mit Flußsäure ausgekocht. Der Graphit war dann ganz aschefrei und hatte einen Schwefelgehalt von nur 0,08%¹⁾

Arbeitsweise

Bei der Durchführung eines Versuches wurde die Kohle zunächst sorgfältig entgast, dann mit Schwefel zur Reaktion gebracht und schließlich die Druckmessung unter Bedingungen durchgeführt, die eine störende Schwefelkohlenstoffbildung ausschließen (vgl. S. 84). Hierauf wurde die Kohle bei steigender Temperatur, schließlich bei 1000°, tunlichst entschwefelt und das Abbauprodukt analysiert.

Apparatur. Für die tensimetrische Untersuchung wurde eine Apparatur verwendet, die von W. BILTZ und R. JUZA²⁾ beschrieben ist. Kohle und Schwefel wurden in einem Quarzreaktionsgefäß erhitzt, von dem eine auf etwa 460° geheizte Kapillare zu einem auf die gleiche Temperatur erhitzten Quarzspiralmanometer führte. Mit Hilfe eines „Schwefelventils“ wurden Fremdgase und geeignete Schwefelmengen aus der Apparatur abgepumpt. Die einzelnen abgepumpten Schwefelmengen wurden getrennt kondensiert und nach dem Versuch gewogen, die abgepumpten Fremdgase, wenn dies erforderlich war, auf ihre Zusammensetzung untersucht.

Entgasen. Die Kohle wurde in dem Reaktionsgefäß *R* (vgl. Fig. 1) der Apparatur im Vakuum einer Quecksilberdampfstrahlpumpe bei 1000° entgast. Dann wurde das Reaktionsgefäß abgekühlt und eine kleine Menge Schwefel aus dem Kölbchen *K* zu der Kohle hinzudestilliert und diese nun neuerdings angeheizt und zugleich entgast. Durch dieses Entgasen bei Anwesenheit von Schwefel sollten Verunreinigungen, z. B. restliche Mengen Wasserstoff oder Sauerstoff, die nach dem ersten Entgasen allenfalls noch nicht ganz ent-

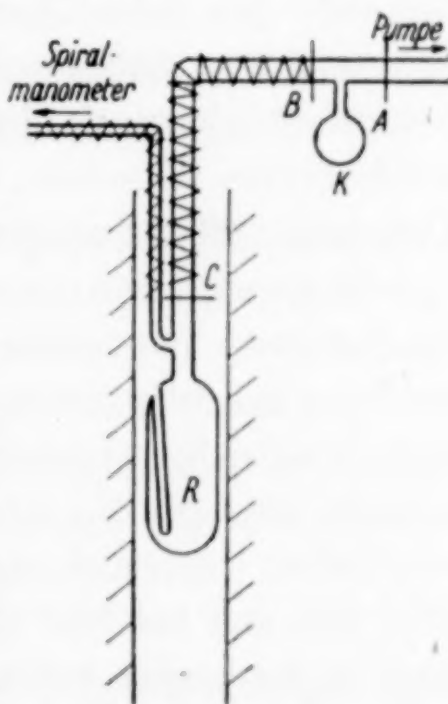


Fig. 1

¹⁾ Für die freundliche Überlassung der Gasruße möchten wir den Continental-Gummi-Werken A.-G. Hannover unseren besten Dank aussprechen, ferner dem Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig für eine Probesendung technischer Aktivkohlen und Herrn FREUDENBERG, Colombo, Ceylon für die Übersendung ausgesuchter Graphitproben.

²⁾ W. BILTZ u. R. JUZA, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 161.

fernt waren, mit dem Schwefel reagieren. Das Entgasen der Kohle bei Gegenwart von Schwefel wurde in der gleichen Weise zweimal durchgeführt. Durch diese Vorbehandlung der Kohle mit Schwefel wird zwar zweifellos die Kohle etwas verändert, aber doch nur in sehr geringem Maße; die individuellen Unterschiede der einzelnen Kohlen treten in ihrem Verhalten zu Schwefel trotzdem sehr deutlich hervor, wie die weiter unten beschriebenen Versuchsergebnisse zeigen.

Durchreagieren. Nachdem die Kohle solange auf 1000° erhitzt worden war, bis sie keine meßbaren Gasmengen mehr abgab, wurde das Reaktionsgefäß im Vakuum abgekühlt, das weite, zur Pumpe führende Quarzrohr bei *A* abgeschmolzen, aller Schwefel aus *K* in das Reaktionsgefäß destilliert und dann das Kölbchen *K* bei *B* abgeschmolzen. Nun wurde das Quarzrohr bis *B* auf etwa 440° und das Reaktionsgefäß mit der Kohle auf etwa 600° erhitzt. Auf diese Weise hatte die Kohle Gelegenheit, bei 600° mit Schwefeldampf von etwa 1 Atm. zu reagieren. Nach zweistündigem Erhitzen wurde das Reaktionsgefäß langsam auf Zimmertemperatur gebracht, aller Schwefel hineindestilliert und das Quarzrohr bei *C* abgeschmolzen. Während des „Schmorens“ wurden schon gelegentlich geringe Mengen Schwefelkohlenstoffs durch das Schwefelventil abgepumpt. Durch wiederholtes Anheizen, Abkühlen und Abpumpen bekam man das Präparat völlig fremdtensionsfrei.

Schwefelkohlenstoffbildung. Da Kohlenstoff mit Schwefel bei höherer Temperatur unter Schwefelkohlenstoffbildung reagiert, mußte zunächst untersucht werden, ob es überhaupt möglich ist, Schwefelgleichgewichtsdrucke in dem System Schwefel-Kohle zu messen oder ob die störende Schwefelkohlenstoffbildung eine tensimetrische Untersuchung unmöglich macht. Es wurde deshalb bei 400° , 500° und bei 600° das Gas, das sich in dem Reaktionsgefäß über dem Bodenkörper befand, auf CS_2 geprüft.

In die Glasleitung, die vom Reaktionsgefäß zu der Pumpe führte, wurde eine mit Alkohol gefüllte Waschflasche geschaltet, die mit flüssiger Luft so stark gekühlt wurde, daß der Alkohol gerade noch flüssig blieb. Der abgepumpte Schwefel kondensierte sich in einem Quarzrohr, das sich unmittelbar an den Reaktionsraum anschloß; dagegen wurde der Schwefelkohlenstoff auf dem Weg zur Pumpe erst in der Alkoholwaschflasche zurückgehalten und konnte in der alkoholischen Lösung mit Hilfe der Xanthogenatreaktion nachgewiesen werden. Der Nachweis war bei 400° negativ, bei 500° sehr

schwach positiv und bei 600° stark positiv. Schwefeldruckmessungen können also bei Temperaturen unter 400° exakt durchgeführt werden, bei höheren Temperaturen mußte rasch gearbeitet werden, weil sonst die Schwefeldruckmessung durch Schwefelkohlenbildung zu stark entstellt worden wäre.

Schwefelabbau. Die mit Schwefel gesättigten Kohlen wurden zunächst bei 389° tensimetrisch abgebaut. Diese Isothermen, deren Punkte zum Teil von oben und von unten eingestellt wurden, zeigen in erster Linie das verschiedene Verhalten der einzelnen Kohlen gegenüber Schwefel. Da bei dieser Temperatur nicht aller Schwefel aus den Kohlen entfernt werden konnte, wurde sodann die Temperatur des Reaktionsgefäßes gesteigert, bis sich im allgemeinen wieder ein Druck von einigen 100 mm einstellte; bei der neuen Temperatur wurden die Präparate wieder isotherm abgebaut.

Die bei den höheren Temperaturen gemessenen Drucke können nicht mit Sicherheit als Schwefelgleichgewichtsdrucke angesehen werden. Sie dürften diesen aber sehr nahe kommen, da das Schwefelgleichgewicht sich sehr rasch, in wenigen Minuten, einzustellen scheint, die CS₂-Bildung aber nur sehr langsam vor sich geht. Aus verschiedenen Beobachtungen über die Druckeinstellung ist zu schließen, daß die bei 400—600° durchgeführten Druckmessungen um höchstens etwa 5% zu hoch sind.

Die Temperatur wurde schließlich bis auf 1000° gesteigert und aller Schwefel, der sich bei dieser Temperatur abpumpen ließ, entfernt. Trotzdem die Kohle bei 1000° noch Schwefel enthielt, konnte keine CS₂-Bildung bei dieser Temperatur festgestellt werden.

Analyse. Der Restkörper wurde durch Verbrennen im Sauerstoffstrom und Auffangen des gebildeten SO₂ und SO₃ in erhitzter Soda analysiert.

Ergebnisse

In Tabelle 1 sind alle durchgeführten Druckmessungen eingetragen und in den Figg. 2 und 3 als Druckkonzentrationsdiagramme dargestellt. Bei der Zuckerkohle I (Fig. 2) erhielt man zunächst den Druck des freien Schwefels; für die 389°-Isotherme ist der Sättigungsdruck des Schwefels in das Diagramm eingezeichnet. Dann sinkt die Isotherme mit fallender Schwefelkonzentration erst langsam, später rascher und durchläuft bei der Konzentration 0,22 g-Atom Schwefel/1 Mol Kohlenstoff einen Wendepunkt; der weitere Kurvenverlauf ist also zur Konzentrationsachse konvex. Durch den Abbau bei 389° erhielt man schließlich ein Präparat von der Zusammen-

Tabelle 1

1. Zuckerkohle I. Gesamtauswaage 0,435 g¹⁾

1. 350°-Isotherme.

| | | | | | | |
|--------|------|------|------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $n^2)$ | 0,40 | 0,27 | 0,20 | 0,18 ₂ | 0,17 ₅ | 0,15 ₀ |
| $p^3)$ | 136 | 132 | 21 | 10 | 7 | 3 |

2. 389°-Isotherme.

| | | | | | | | | |
|-----|------|------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| n | 0,47 | 0,37 | 0,25 | 0,20 ₁ | 0,18 ₂ | 0,17 ₄ | 0,15 ₀ | 0,11 ₀ |
| p | 304 | 300 | 297 | 45 | 27 | 20 | 8 | 2 |

3. 440°-Isotherme.

| | | | | | | | | |
|-----|------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| n | 0,24 | 0,19 | 0,17 ₄ | 0,10 ₉ | 0,14 ₀ | 0,10 ₇ | 0,06 ₄ | 0,03 ₈ |
| p | 370 | 105 | 67 | 57 | 29 | 12 | 4 | 0 |

4. 550°-Isotherme.

| | | | | | | | | |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| n | 0,17 ₃ | 0,15 ₇ | 0,13 ₂ | 0,09 ₈ | 0,06 ₀ | 0,03 ₆ | 0,01 ₅ | 0,01 ₂ |
| p | 403 | 323 | 244 | 148 | 73 | 44 | 18 | 0 |

5. 580°-Isotherme.

| | | | | |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| n | 0,05 ₇ | 0,03 ₅ | 0,01 ₇ | 0,01 ₂ |
| p | 134 | 80 | 30 | 0 |

2. Zuckerkohle II. Gesamtauswaage 0,6606 g

1. 389°-Isotherme.

| | | | | | | | | |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| n | 0,42 | 0,35 | 0,31 | 0,27 | 0,23 | 0,20 ₅ | 0,19 ₈ | 0,19 ₄ |
| p | 300 | 296 | 285 | 277 | 245 | 216 | 149 | 101 |
| n | 0,18 ₄ | 0,17 ₆ | 0,16 ₈ | 0,15 ₀ | 0,14 ₁ | | | |
| p | 47 | 32 | 19 | 11 | 2 | | | |

2. 575°-Isotherme.

| | | | | | | |
|-----|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| n | 0,1 ₂ | 0,08 ₅ | 0,07 ₂ | 0,06 ₃ | 0,03 ₀ | 0,02 ₂ |
| p | 400 | 197 | 159 | 129 | 42 | 4 |

3. 908°-Isotherme.

| | | |
|-----|-------------------|-------------------|
| n | 0,01 ₇ | 0,01 ₆ |
| p | 125 | 0 |

3. Technische Aktivkohle I (AKT, Lurgi). Gesamtauswaage 0,7961 g

1. 389°-Isotherme.

| | | | | | | | | |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| n | 0,45 | 0,43 | 0,41 | 0,35 ₀ | 0,33 ₅ | 0,28 ₆ | 0,25 ₅ | 0,23 ₂ |
| p | 290 | 278 | 260 | 116 | 95 | 74 | 53 | 44 |
| n | 0,20 ₂ | 0,17 ₆ | 0,13 ₄ | 0,09 ₀ | | | | |
| p | 31 | 23 | 11 | 7 | | | | |

2. 535°-Isotherme.

| | | | |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|
| n | 0,04 ₈ | 0,04 ₇ | 0,01 ₃ |
| p | 549 | 179 | 11 |

3. 899°-Isotherme.

| | | | |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|
| n | 0,01 ₁ | 0,01 ₁ | 0,01 ₀ |
| p | 335 | 26 | 3 |

4. Technische Aktivkohle II (G 1000, Norit). Gesamtauswaage 0,6468 g

2. 389°-Isotherme.

| | | | | | | | | |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| n | 0,45 | 0,40 | 0,37 ₅ | 0,35 ₂ | 0,34 ₅ | 0,32 ₅ | 0,29 ₇ | 0,27 ₉ |
| p | 290 | 260 | 176 | 107 | 85 | 56 | 45 | 33 |
| n | 0,23 ₆ | 0,17 ₅ | 0,12 ₄ | 0,09 ₃ | 0,05 ₆ | | | |
| p | 27 | 17 | 12 | 7 | 0 | | | |

2. 475°-Isotherme.

| | | | | |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| n | 0,04 ₆ | 0,04 ₀ | 0,02 ₇ | 0,02 ₂ |
| p | 483 | 358 | 46 | 0 |

3. 899°-Isotherme.

| | | |
|-----|-------------------|-------------------|
| n | 0,02 ₁ | 0,01 ₈ |
| p | 43 | 0 |

¹⁾ Die Schwefelgehalte der Abbauprodukte sind in der letzten Horizontal-kolonnen der Tabelle 2 angegeben.

²⁾ Gramm-Atom Schwefel auf 1 Mol Kohlenstoff. ³⁾ Druck in mm Hg.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

5. Gasruß „Cabot“. Gesamtauswaage 0,6985 g

1. 389°-Isotherme.

| | | | | | | | | |
|----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------|------|------|------|
| <i>n</i> | 0,88 | 0,84 | 0,79 | 0,67 | 0,51 | 0,36 | 0,23 | 0,16 |
| <i>p</i> | 305 | 300 | 306 | 300 | 290 | 277 | 260 | 245 |
| <i>n</i> | 0,05 ₅ | 0,03 ₈ | 0,02 ₉ | 0,02 ₃ | | | | |
| <i>p</i> | 156 | 65 | 22 | 6 | | | | |

2. 590°-Isotherme.

| | |
|----------|-------------------|
| <i>n</i> | 0,02 ₀ |
| <i>p</i> | 15 |

3. 892°-Isotherme.

| | | |
|----------|-------------------|-------------------|
| <i>n</i> | 0,01 ₉ | 0,01 ₈ |
| <i>p</i> | 51 | 0 |

6. Gasruß „Thermatomic“. Gesamtauswaage 0,5286 g

1. 389°-Isotherme.

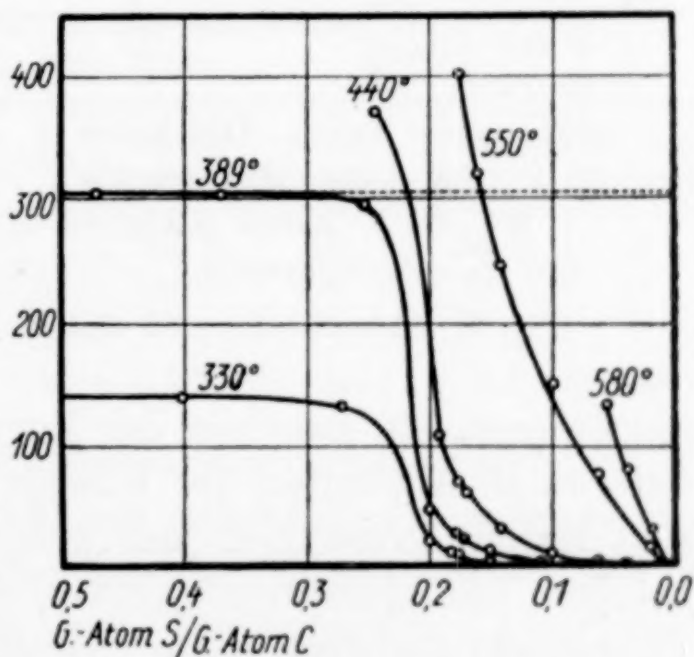
| | | | | | | | |
|----------|------|------|------|------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <i>n</i> | 0,37 | 0,31 | 0,18 | 0,12 | 0,04 ₀ | 0,01 ₀ | 0,00 ₁ |
| <i>p</i> | 298 | 294 | 260 | 243 | 195 | 47 | 0 |

7. Ceylongraphit. Gesamtauswaage 0,8011 g

1. 389°-Isotherme.

| | | | | | | | | |
|----------|-------------------|-------------------|-------------------|------|------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <i>n</i> | 1,08 | 0,97 | 0,87 | 0,78 | 0,57 | 0,34 ₀ | 0,15 ₀ | 0,07 ₀ |
| <i>p</i> | 303 | 286 | 285 | 282 | 277 | 268 | 260 | 253 |
| <i>n</i> | 0,00 ₄ | 0,00 ₄ | 0,00 ₁ | | | | | |
| <i>p</i> | 127 | 38 | 0 | | | | | |

setzung 0,11 g-Atom S/1 Mol C, das im Vakuum der Quecksilberstrahlpumpe keine nennenswerten Mengen Schwefels mehr abgab. Der bei dieser Temperatur zurückgehaltene Schwefel konnte nur durch Erhöhen der Temperatur und neuerliches Abpumpen (Isothermen bei 440, 550 und 580°) aus der Kohle entfernt werden. Wie schon erwähnt, wird bei diesen Temperaturen ein Teil des Schwefels als Schwefelkohlenstoff von der Kohle abgegeben. Nach etwa zweistündigem Erhitzen der Kohle im Vakuum bei 1000° blieben in der Zuckerkohle I noch 3,2 Gewichts-% Schwefel zurück.



----- Schwefelsättigungsdruck bei 389°

Fig. 2. Druckkonzentrationsdiagramm des Systems Zuckerkohle I / Schwefel

Die Isotherme der ebenso wie Zuckerkohle I hergestellten Zuckerkohle II (Fig. 3) zeigt, daß man, soweit dies bei derartigen Systemen zu erwarten war, reproduzierbare Resultate erhält.

In Fig. 3 sind ferner durch eine Klammer die Schwefelkonzentrationen angegeben (15—25 Gewichts-%S), die WIBAUT¹⁾ nach dem Extrahieren von geschwefelten Zuckerkohlen mit Schwefelkohlenstoff im Mittel erhielt. Wie man sieht, läßt sich nur jener Schwefel, der bei 389° einen Dampfdruck von wenigen Zehntelmillimeter hat, aus der Kohle nicht mehr extrahieren. HÜTTIG²⁾ hat auf die Beziehungen

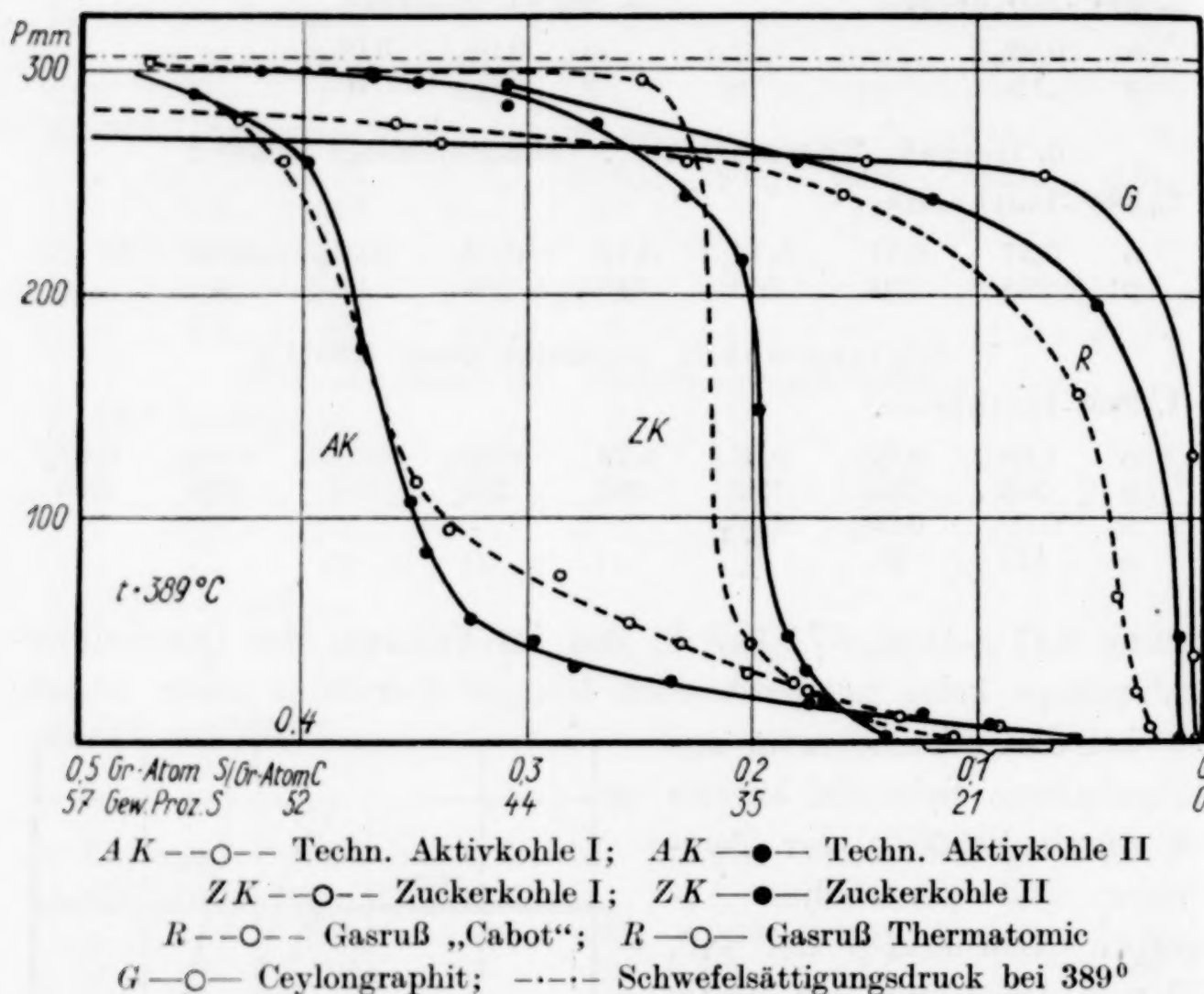


Fig. 3. Abbauisothermen einiger geschwefelter Kohlen bei 389°

hingewiesen, die zwischen der Entwässerung eines Hydrates, einerseits durch Abpumpen des Wassers über die Gasphase und andererseits durch Extrahieren mit geeigneten wasserfreien und wasserhaltigen Lösungsmitteln (Aceton, Schwefelsäure, Äthylalkohol und Ammoniak) bestehen. Eine Extraktion ist nur dann möglich, wenn der Wasserpartialdruck des Extraktionsmittels kleiner ist als der des Hydrates bei der gleichen Temperatur. Der Vergleich, der sich auf Messungen des Wasserdampfpartialdruckes der Extraktionsmittel von bekanntem Wassergehalt und auf Zersetzungsdruckmessungen an

¹⁾ J. P. WIBAUT, vgl. Anmerkung 1 auf S. 81.

²⁾ G. F. HÜTTIG u. K. TOISCHER, Kolloidchem. Beih. 31 (1930), 347.

den Hydraten stützen konnte, läßt sich bei den Schwefelverbindungen zwar nicht so weit führen, ein prinzipieller Unterschied gegenüber den Hydraten dürfte aber nicht bestehen.

Die anderen untersuchten Kohlen geben, wie Fig. 3 zeigt, Abbauisothermen, die von denen der Zuckerkohlen stark abweichen. Am auffallendsten ist die verschiedene Lage des Wendepunktes. Bei den technischen Aktivkohlen liegt der Wendepunkt bei verhältnismäßig hohen Schwefelkonzentrationen, der auf ihn folgende, zur Konzentrationsachse konvexe Kurvenabschnitt ist bei diesen Kohlen besonders stark ausgeprägt; er führt zu niedrigeren Schwefelkonzentrationen als bei den Zuckerkohlen; die technischen Aktivkohlen lassen sich also bei 389° weiter entschwefeln als die Zuckerkohlen.

Eine dritte Gruppe von Abbaukurven wird durch die Isothermen der Gasruße und des Graphits gebildet. Bei diesen ist der zur Konzentrationsachse konkave Kurvenabschnitt bei weitem am ausgeprägtesten. Der Wendepunkt dieser Kurven liegt bei sehr kleinen Schwefelkonzentrationen.

Dieses verschiedene Verhalten der einzelnen Kohlen ist in Tabelle 2 auch zahlenmäßig charakterisiert. Die Zahlen in der zweiten

Tabelle 2
Schwefelgehalt der Kohlen in Gewichtsprozent bei $t^{\circ}\text{C}$
und p mm Schwefeldruck

| $t^{\circ}\text{C}$ | p mm | Ruß I | Ruß II | Graphit | Aktivkohle I | Aktivkohle II | Zuckerkohle I | Zuckerkohle II |
|---------------------|--------|-------|--------|---------|--------------|---------------|---------------|----------------|
| 389 | 290 | 58 | 44 | 73 | 55 | 55 | 39 | 45 |
| 389 | 150 | 12 | 6 | 1,5 | 49 | 49 | 37 | 34 |
| 389 | 0 | 5 | 0,4 | 0,3 | 13 | 13 | 22 | 26 |
| 1000 | 0 | 4,7 | 0,4 | 0,3 | 2,5 | 4,6 | 3,2 | 3,6 |

Horizontalkolonne z. B. geben die Gewichtsprocente Schwefel an, die von den Kohlen bei 389° und 150 mm Schwefeldruck aufgenommen werden, sie entsprechen also ungefähr der Konzentration, bei der der Wendepunkt der Isothermen liegt. Die technischen Aktivkohlen enthalten unter den genannten Druck-Temperaturbedingungen 49% Schwefel, die Zuckerkohlen schon wesentlich weniger (36%), der aktive Gasruß noch 12%, am wenigsten der Graphit mit 1,5%.

Die Kolonne für „0 mm“ bei 389° gibt die Schwefelkonzentrationen an, bis zu denen sich die Kohlen bei 389° abbauen lassen. Wie man sieht, sind hier die Verhältnisse etwas verschoben; es halten nun die Zuckerkohlen am meisten Schwefel zurück, 22 bzw. 26%,

schon weniger die technischen Aktivkohlen (13%) und am wenigsten der inaktive Gasruß und der Graphit (0,3%). Diese Zahlen geben auch ungefähr die Mengen Schwefels an, die man durch Extrahieren der geschwefelten Präparate mit CS_2 nicht mehr aus den Kohlen würde entfernen können. Graphit würde also nur etwa 0,3% nicht extrahierbaren Schwefels enthalten.

Um so überraschender erscheint zunächst die erste Horizontal-kolonne, der zu entnehmen ist, daß in dem Graphit bei 389° und 290 mm Schwefeldruck bei weitem am meisten Schwefel von allen Kohlensorten, nämlich 73% enthalten sind. Es ist aber zu bedenken, daß diese großen Schwefelmengen nur sehr lose gebunden sind, was deutlich schon an der geringen Tensionserniedrigung um wenige Prozent, nämlich von 306 auf 290 mm, zu erkennen ist.

In der letzten Horizontalkolonne sind schließlich die Analysen der Abbauprodukte, also jene Schwefelmengen, die bei 1000° durch Abpumpen nicht mehr entfernt werden können, angeführt. Graphit und der inaktive Gasruß halten sehr wenig Schwefel zurück, die übrigen Kohlen 2,5—4,7%; eine Abhängigkeit des Schwefelgehaltes von der Struktur der Kohle ist nur bei Graphit und dem inaktiven Gasruß zu erkennen.

Deutung der Versuchsergebnisse

Da bei den verschiedenen Kohlen die Wendepunkte der Isothermen bei ganz verschiedenen Konzentrationen liegen, scheidet die an sich sehr unwahrscheinliche Möglichkeit einer chemischen Bindung zwischen Kohlenstoff und Schwefel in den untersuchten Systemen aus. Dagegen lassen sich die Versuchsergebnisse in Analogie zu ähnlichen anderen Systemen als Folge von Sorptionen verschiedener Art deuten.

Nachdem der zunächst vorhandene freie Schwefel abgepumpt war, blieb eine Schwefelkohle zurück, in deren Hohlräumen und Kapillaren, zunächst auch in den Räumen zwischen den einzelnen Kristallen und Kristallaggregaten, Schwefel kondensiert war. Die in dem ersten zur Konzentrationsachse konkaven Teil der Abbaukurven bis etwa zum Wendepunkt gemessenen Drucke möchten wir somit auf diesen durch Kapillarkondensation gebundenen Schwefel zurückführen. Kapillarkondensation tritt, wie Fig. 3 zeigt, bei allen untersuchten Kohlen auf, sie ist aber bei den Gasrußen und bei dem Graphit besonders ausgeprägt.

Nach dem Abpumpen des in den Kapillaren kondensierten Schwefels erhält man ein Präparat, dessen Oberfläche mit einer wahrscheinlich mehrmolekularen Schicht Schwefels bedeckt ist. Die Abschnitte der 389°-Isothermen vom Wendepunkt ungefähr bis zu dem Druck Null, die in ihrer Form normalen Adsorptionsisothermen gleichen, entsprechen dem Abbau dieser durch Oberflächenadsorption gebundenen Schwefelmengen. Bei den technischen Aktivkohlen tritt diese Erscheinung besonders stark auf, was bei der großen Oberflächenentwicklung dieser Präparate auch zu erwarten war. Bei den Gasrußen und bei dem Graphit ist nur sehr wenig Schwefel an der Oberfläche gebunden.

Wenn der bei 389° zurückgehaltene Schwefel bei höherer Temperatur entfernt werden soll, pumpt man ihn zum Teil als Schwefel und zum Teil als Schwefelkohlenstoff ab; die Sorption ist also nun durch eine chemische Reaktion überlagert. Für diese Erscheinung, die Chemosorption genannt wird, sind in der Literatur einige Beispiele bekannt. Am naheliegendsten ist die Parallelität zu dem System Kohlenstoff-Sauerstoff, das in neuerer Zeit u. a. von GARNER und Mc KIE¹⁾ und vor allem von EUCKEN²⁾ untersucht worden ist. In diesem System lassen sich die an den aktivsten Stellen der Kohlenoberfläche gebundenen Sauerstoffmoleküle bzw. -atome nicht mehr als Sauerstoff, sondern nur als Kohlenoxyd oder -dioxid abpumpen, in Analogie dazu die an den aktivsten Stellen gebundenen Schwefelmoleküle nur als Schwefelkohlenstoff. In letzter Zeit wurde ein ähnliches System von L. MEIER³⁾ beschrieben: Stickoxydul, das an Kohle sorbiert ist, kann nur zum Teil als solches abgepumpt werden, der fester gebundene Anteil reagiert unter Bildung einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenverbindung mit der Kohle und Stickstoff wird desorbiert. Die Erscheinung der Chemosorption ist bei den Zuckerkohlen am ausgeprägtesten.

Angaben über die Art der Bindung des Schwefels, der bei 1000° noch zurückgehalten wird, lassen sich auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials nur schwer machen. Die Ursachen können auch bei den verschiedenen Kohlen verschiedene sein. Es wäre die Möglichkeit einer chemischen Bindung des Schwefels durch nicht verkohlte organische Verbindungen, die in den Zuckerkohlen und den Aktivkohlen häufig noch in geringen Mengen vorhanden sind, zu

¹⁾ W. E. GARNER u. D. Mc KIE, Journ. chem. Soc. 1927, 2451.

²⁾ A. EUCKEN, Z. angew. Chemie 43 (1930), 986.

³⁾ L. MEIER, Naturw. 20 (1932), 791.

berücksichtigen. Diese Erklärung ist aber zumindest für Graphit, der sicherlich aus reinem Kohlenstoff besteht, nicht sehr wahrscheinlich. Ferner käme eine verhältnismäßig feste Bindung dieser letzten Schwefelmengen an den aktivsten Stellen der Kohlenoberfläche in Frage. In diesem Fall müßte man aber erwarten, daß auch dieser Schwefel als Schwefelkohlenstoff abgegeben wird, was aber, wie die vorliegenden Versuche zeigen, nicht der Fall ist.

So bleibt als dritte Erklärungsmöglichkeit die Vorstellung, daß dieser restliche Schwefel von etwa 0,02 g-Atom S/Mol C in der Kohle gelöst ist. Die Annahme der Lösung des Schwefels in dem Inneren der Kohlekristalle wäre am besten mit der sehr festen Bindung und dem Fehlen einer CS_2 -Bildung zu vereinbaren. Sie ist auch nahelegend, da in heterogenen Systemen sehr häufig beobachtet wird, daß einige Hundertstel Mol der flüchtigen Komponente in der nicht-flüchtigen gelöst bleiben und auch bei sehr hoher Temperatur durch Evakuieren nicht entfernt werden können.

Zusammenfassung

1. Auf Grund von Schwefeldruckmessungen werden Angaben über die Menge und Bindungsfestigkeit des Schwefels gemacht, der von verschiedenen Kohlen im Gleichgewicht mit Schwefeldampf unter verschiedenen Druck-Temperaturbedingungen aufgenommen wird.

2. Die untersuchten Kohlen lassen sich bezüglich ihres Verhaltens zu Schwefel in drei Gruppen teilen: 1. Zuckerkohlen, 2. technische Aktivkohlen, 3. Gasruße und Graphit.

3. Die gefundenen Resultate werden als verschiedene Typen von Sorptionserscheinungen, nämlich Kapillarkondensation, Oberflächenadsorption, Chemosorption und Lösung gedeutet.

4. Bei Graphit und bei den Gasrußen herrscht Kapillarkondensation vor, bei den technischen Aktivkohlen Oberflächenadsorption, bei den Zuckerkohlen treten alle vier genannten Sorptionserscheinungen auf.

Herrn Prof. W. BILTZ möchten wir für die Bereitstellung der Institutsmittel und sein Interesse an der Arbeit unseren aufrichtigsten Dank aussprechen.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1932.

Die präparative Trennung des Ceriums von den übrigen Ceriterden

Von H. BJØRN-ANDERSEN

Diese Arbeit umfaßt:

1. Die Ausarbeitung einer Methode zur Trennung des Ceriums von den anderen Ceriterden (im folgenden mit R_2O_3 bezeichnet) durch Fällung als Cerichromat.

2. Die Ausarbeitung einer Fraktionierungsmethode, die zuläßt, teils ganz winzige Mengen von R_2O_3 in Ceriumverbindungen zu konstatieren und zu bestimmen, teils Ceriumverbindungen von willkürlicher Reinheit darzustellen.

Diese Trennung hat man bisher nach einem von zwei Prinzipien durchgeführt.

1. Die 4wertigen Ceriumionen sind in viel weitgehendem Grade als die 3wertigen in saurer Lösung hydrolysiert, wodurch Cerihydroxyd ausgefällt wird, während die anderen in Lösung bleiben.

2. Die Salze des 4wertigen Ceriums kristallisieren nicht isomorph mit den analogen Verbindungen der 3wertigen Erdmetalle und bilden keine Mischkristalle mit ihnen.

Das erste Prinzip ist jedoch ungeeignet, weil das aushydrolysierte Cerihydroxyd ein ausgezeichnetes Adsorbens ist und große Mengen der anderen Erden mitreißt. Eine Reihe Adsorptionsversuche, die hier nicht näher besprochen werden sollen, hat z. B. eine Adsorption von 5—10% fremden Oxydes mit wachsender Säurekonzentration abnehmend gezeigt. Bei dem Hydrolyseprozeß wird an Ausbeute verloren, weil das Cerion seines hohen Oxydationspotentials wegen sehr instabil ist, und teilweise unter Sauerstoffentwicklung zu Ceroion reduziert wird. Dieses macht sich besonders geltend, weil die hydrolytische Fällung wiederholt werden muß, um ein reineres Produkt zu gewinnen. Es ist zweifelhaft, ob es überhaupt möglich ist, ein ganz reines Produkt zu erhalten. BRAUNER¹⁾ hat die hydrolytische Fällung zehnmal wiederholt, und nach der Farbe des Oxyds zu urteilen, war es noch nicht ganz rein.

¹⁾ B. BRAUNER u. A. BATEK, Z. anorg. Chem. **34** (1903), 103, 207.

Diese Darstellungsweise ist also beschwerlich und führt nicht zum Ziel.

Nach dem zweiten Prinzip wirkt z. B. AUER v. WELSBACH's Methode.¹⁾ Sie beruht auf einer Umkristallisation des komplexen Ammoniumcerinitrats aus starker Salpetersäure, in welcher es in der Kälte schwerlöslich ist. Diese Methode ist jedoch nicht geeignet zur Anwendung direkt auf die Rohsalze, weil bei größerer Konzentration von La, Nd usw. diese mit auskristallisieren, wahrscheinlich als komplexe Cerinitrate.

Die bisher beste Methode ist eine Kombination der zwei genannten Prinzipien. Zuerst wird durch eine Hydrolysemethode unreines Cerihydroxyd gefällt; dieses wird in $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ umgebildet und durch die notwendigen Umkristallisationen gereinigt.

In dieser Arbeit habe ich nun die völlige Trennung des Ceriums von den 3wertigen Erden durch Fällern mit Chromat in saurer Lösung ausgeführt.

Bekanntlich bilden die 4wertigen Elemente dieser Gruppe Chromate, die in Salpetersäure unlöslich sind. Das Cerichromat bildet einen schönen kristallisierenden Niederschlag, der bei einer passenden Säurekonzentration gefällt ganz frei von den R_2O_3 -Erden ist.

BRICOUT²⁾ hat im Jahre 1894 eine Lösung der rohen Ceriterden in Chromsäure elektrolysiert und erhielt rote Kristalle von $\text{Ce}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in reinem Zustand anodisch ausgeschieden.

Dieses Prinzip kann natürlich in verschiedener Weise ausgenutzt werden. Ich habe nun im folgenden eine Methode beschrieben, bei der man von dem gewöhnlichen Handelsprodukt — „Rohes Ceriumoxalat“ — ausgeht.

80 g rohes Ceriumoxalat wurden trocken in einer Schale über einem Argandbrenner erwärmt. Dabei muß man fleißig mit einem Spatel umrühren, teils um lokaler Überhitzung zu entgehen, wodurch die Oxyde in Säure unlöslich werden, teils um einen reichlichen Zutritt von Luft zu allen Pulverteilen zu ermöglichen. Das Pulver wird zuerst grau unter Freiwerden von C, CO und CO_2 . Unter Fortbrennen der Kohle und Oxydation des Ce_2O_3 zu CeO_2 glüht die ganze Masse dunkel auf und wird nach Abkühlen hell schokoladebraun.

¹⁾ C. AUER v. WELSBACH, Monatsh. 5 (1884), 508.

²⁾ G. BRICOUT, Compt. rend. 118 (1894), 145.

In einer Einlitterschale werden nun die Oxyde mit 60 cm³ konzentrierter Salpetersäure übergossen, und es setzt darauf eine Reaktion ein, die zuerst langsam verläuft und mitunter mit sehr vorsichtiger Erwärmung eingeleitet werden muß, aber allmählich stürmisch wird. Darum muß man eine große Schale verwenden. Unter Aufbrausen durch Kohlensäureentwicklung geht alles in Lösung, und es wird sodann mit 100 cm³ Wasser verdünnt. Die orangegelbe, nach Ozon riechende Lösung wird von einigen ungelösten Körnern filtriert und mit einer Lösung von 60 g K₂Cr₂O₇ in 100 cm³ Wasser gefällt. Die Lösung wird aus einem Scheidetrichter unter Umrühren zugetropft, weil durch einen lokalen Überschuß vom Fällungsmittel adsorbierendes Cerihydroxyd (sogenanntes basisches Cerichromat) aushydrolysiert. Bald beginnt ein Auskristallisieren von orangefarbenem Cerichromat, und wenn alles K₂Cr₂O₇ zugesetzt ist, wird das Ganze zum Abkühlen und zur vollständigen Kristallisation hingestellt. Die Kristalle werden dann abgesogen und mit einer 5%igen Lösung von Chromsäure (um der Hydrolyse zu entgehen) gewaschen, bis das Filtrat frei von R₂O₃-Erden ist. Dann wird ein paarmal mit wenig Wasser gewaschen und bei etwa 50° getrocknet.

Ausbeute: 29—34 g = 73—85% der theoretischen.

Analyse: Gefunden: Ce 35,6% CrO₄ 57,5%.

Berechnet für die Formel:

Ce(CrO₄)₂, 2H₂O Ce 34,4% CrO₄ 56,9%.

Das Verhältnis Ce : CrO₄ wird gefunden 1 : 1,954 statt 1 : 2, was auf beginnende Hydrolyse deutet.

Der Reinheitsbeweis

Zum Reinheitsbeweis ist die Farbe des Cerioxyds verwendet worden. Diese Farbe ist ja lange eine umstrittene Frage gewesen; und dieser Streit ist der beste Beweis für die Schwierigkeit der Darstellung von reinen Ceriumverbindungen.

Das reine Cerioxyd ist nach BRAUNER gelblichweiß, und ein Stich in „chamois“ bedeutet einen Gehalt von Pr und damit auch von anderen Ceriterden. Nun ist die Farbe natürlich nicht immer gleich, sondern von Darstellungsweise, Korngröße und Glühtemperatur abhängig. Und wenn die Feinheit der Probe aufs äußerste ausgenutzt werden soll, muß man die zu untersuchende Probe mit einer in derselben Weise dargestellten Probe von reinem Cerioxyd vergleichen. Dieses reine Vergleichspräparat habe ich nach einer Fraktionierungsmethode dargestellt, die vielleicht etwas Interesse verdient. Deshalb möchte ich darüber berichten, wenn es auch nicht

wahrscheinlich ist, daß die Methode praktische Anwendung für die gewöhnliche Reindarstellung von Cerverbindungen finden wird.

N. ORLOW¹⁾ hat entdeckt, daß eine Ceritlösung, die man in eine Oxalsäurelösung gießt, keinen Niederschlag gibt, sondern eine klare, orangerote Lösung bildet, während alle dreiwertigen Erden natürlich als Oxalate gefällt werden. Er hat vorgeschlagen, diesen Umstand einer Trennung zugrunde zu legen.

Es hat sich nun gezeigt, daß das Cerium als ein komplexes Cerioxalation in Lösung gehalten wird. Die Lösung hat des großen Cerioxydationspotentials wegen eine Neigung zur Bildung von Cerooxalat unter Entwicklung von Kohlensäure, aber sie ist doch erstaunlich haltbar, wenn sie nicht zu sauer oder zu konzentriert ist, und wenn man das Licht ausschließt. Die Verbindung ist nämlich wie das Ferrioxalation stark lichtempfindlich.

Bei Reduktion wird jedoch nicht Cerooxalat, sondern das Cerosalz der genannten Cerioxalsäure gefällt, und wenn andere dreiwertige Erden anwesend sind, werden auch diese als solche Salze gefällt. Das Cerium wird also mitgefällt in solchen Mengen, die den anwesenden dreiwertigen Erden stöchiometrisch entsprechen und geht für die Präparation verloren. Darum eignet sich diese Methode nicht für die gewöhnlichen Trennungen, aber wohl für die Reinigung unreiner Cerpräparate.

Zwar bilden auch die dreiwertigen Erden Komplexe, die etwas löslich sind, und die Lösung enthält winzige Mengen von diesen, aber wenn man die Lösung durch Lichteinwirkung oder durch Zusatz kleiner Mengen von Reduktionsmitteln reduziert, schlägt sich etwas Cero-Cerioxalat nieder, das wegen der Neigung zur Mischkristallbildung alle dreiwertigen Erden als III R-Cerioxalate mitreißt; und sehr bald wird die Lösung ganz frei von dreiwertigen Erden.

Wenn man nun auf diese Weise mehrere kleine Fraktionen nacheinander fällt und zu Oxyden glüht, werden die Unreinigkeiten durch die PrO_2 -Färbung der ersten Fraktion oder vielleicht der ersten Fraktionen ersichtlich, während die späteren Fraktionen alle aus reinem Cerioxyd bestehen.

Um diese Probe mit dem obengenannten Cerichromat anzustellen, ist dieses durch wiederholte Behandlung mit Natriumhydroxydlösung zu Cerihydroxyd umgebildet worden. Dieses ist jedoch durch Auswaschen nicht ganz von Chromsäure zu befreien. Es muß

¹⁾ N. ORLOW, Chem.-Ztg. 30 (1906), 733.

in Salpetersäure gelöst, durch Oxalsäure reduziert und als Cero-oxalat gefällt werden. Es scheint vielleicht, als ob es einfacher wäre, das Chromat direkt in Salzsäure zu lösen und mit Oxalsäure zu fällen. Auf diese Weise wird jedoch das Cerium teilweise als Salz einer Chromioxalsäure gefällt, das nicht leicht vom Chrom zu befreien ist.

Durch gelindes Glühen wurde das Oxalat in Cerioxyd verwandelt, dieses mit konzentrierter Schwefelsäure umgerührt und erwärmt, bis eine ganz kleine Probe sich völlig in Wasser zu einer klaren Flüssigkeit löste. Eine Reduktion unter Sauerstoffabgabe ist in der konzentrierten Schwefelsäure nicht von Bedeutung wegen der größeren Beständigkeit der komplexen Cerischwefelsäure. Nach Abkühlung wurde in Wasser gelöst, von wenig ungelöstem Oxyd filtriert und die Lösung langsam unter Umschwenken in eine Lösung von Kaliumoxalat und Kaliumcarbonat gegossen. Das Carbonat wurde angewandt, um zu verhindern, daß die Flüssigkeit zu sauer wurde, und die Kaliumsalze wurden verwendet wegen ihrer größeren Löslichkeit, da man so mit einem kleineren Flüssigkeitsvolumen auskam.

Die Mengenverhältnisse waren: Für jedes Gramm Cerioxyd — 2 cm³ konzentrierte Schwefelsäure.

Nach Umsetzung wurde für jedes Gramm Cerioxyd in 5 cm³ Wasser gelöst und noch 5 cm³ Wasser zugefügt. Diese Lösung wurde in eine Lösung von 5 g Kaliumoxalat und 5 g Kaliumcarbonat in 25 cm³ Wasser gegossen.

Der Versuch wurde mit 87 g Cerichromat angestellt. Wenn alles zugesetzt ist, muß die Flüssigkeit schwach sauer reagieren. Im gegenteiligen Fall säuert man mit Oxalsäure.

Beim Zusammengießen entstand zuerst eine gelbe Lösung, die bald von einem recht voluminösen Niederschlag getrübt wurde. Dieser Niederschlag bestand aus dem obengenannten Cero-Cerioxalat, eventuell mit den dreiwertigen Erden als Cerioxalaten gemengt. Es wurde gleich durch ein schnellfiltrierendes Filter filtriert. Der Niederschlag ist im folgenden als Fraktion I bezeichnet. Die klare Lösung wurde nach Verlauf einiger Minuten wieder getrübt und wurde filtriert (Fraktion II). Nun hielt sich die Flüssigkeit lange Zeit klar; zur Reduktion wurden 0,2 g Hydrazinsulfat in Lösung zugesetzt. Nach Ausfällung des gelben Niederschlages wurde abfiltriert (Fraktion III) und die Flüssigkeit mit dem Hauptanteil des Ceriums zur völligen Reduktion angesäuert und auf das Dampfbad gestellt.

Zur Säuerung wurde Salpetersäure und nicht Schwefel- oder Salzsäure verwendet. Es hat sich nämlich gezeigt, daß das Oxalat nur sehr schwer von diesen Säureresten durch Auswaschen befreit werden kann, und daß ein Gehalt davon die Farbe des Cerioxyds beeinflussen kann. Ein Gehalt von Nitrat in dem Oxalat schadet nicht so viel, weil Ceronitrat bei einer recht niedrigen Temperatur zerfällt.

Die drei ersten Fraktionen wurden auch mit Oxalsäure und ein wenig Salpetersäure gekocht, bis die gelbe Farbe verschwunden und in eine rein weiße übergegangen war. Nach Auswaschen, Trocknen und Glühen der drei Fraktionen und einigen Gramm der Hauptportion (Fraktion IV) in ganz gleichartiger Weise wogen die vier Portionen

| | |
|----------------------|-------|
| Fraktion I | 2,5 g |
| „ II | 2,0 g |
| „ III | 1,8 g |
| „ IV | Rest |

Fraktion II, III und IV hatten dieselbe gelblichweiße Farbe, während Fraktion I ein bißchen abweichend mit rotem Stich war. Das Praseodym und wahrscheinlich auch die übrigen R_2O_3 -Erden hatten sich in der ersten Fraktion gesammelt.

Um mir nun eine Vorstellung von der Menge dieser Unreinheiten zu machen, wurde 1. eine Lösung von reinem Cerinitrat (aus Fraktion IV präpariert) und 2. eine ceriumfreie Lösung aus den anderen Ceriterden als Nitrat dargestellt. (Aus rohem Ceriumoxalat wurde eine Nitratlösung dargestellt, das Cerium hydrolytisch völlig ausgefällt, aus der Lösung die Oxalate wieder gefällt, durch Glühen in Oxyde verwandelt und schließlich in Salpetersäure gelöst.)

Die beiden Lösungen 1 und 2 waren von bekannter Konzentration.

Die Lösung 1 wurde in eine Reihe Portionen geteilt, jede Portion 2 g CeO_2 enthaltend, und zu diesen Portionen wurde Lösung 2 in steigenden Mengen zugesetzt. Die verschiedenen Portionen wurden mit Oxalsäure gefällt und die Oxalate in ganz derselben Weise wie bei den obengenannten Fraktionen I, II, III und IV durch Glühen in Oxyde verwandelt.

Hier war also eine Farbenskala, mit welcher man den Gehalt von Unreinheiten in Fraktion I durch Vergleich gutachtlich bestimmen konnte.

Bei Beobachtung der Farbenskala für sich zeigte sich nun, daß ein Gehalt an Ceriterden von $1/5000$ durch Verfärbung sehr gut zu

erkennen war, und durch Vergleich von Fraktion I mit der Farbenskala ergab sich ein Gehalt an dreiwertigen Erden von etwa $\frac{1}{1000}$.

Die Fraktion I wog 2,4 g und enthielt also 2,4 mg R_2O_3 , die vor der Fraktionierung auf 35 g CeO_2 verteilt waren — also bestand ein Unreinheitsgrad von $\frac{1}{15000}$ in dem ursprünglichen Cerichromat.

Hiermit ist der Beweis dafür geliefert, daß es möglich ist, Cerium von den R_2O_3 -Erden als Chromat in einer Operation zu trennen.

Eine Voraussetzung für die Richtigkeit dieses Beweises ist natürlich, daß die „Mitreißung“ des Chromats nicht auswählend ist, was hier wohl zutrifft, weil sie wahrscheinlich durch unauswaschbare Einschlüsse zwischen den Kristallen verursacht ist.

Diese Arbeit ist im wesentlichen schon im Jahre 1916 ausgeführt worden, vor ihrer nunmehrigen Veröffentlichung hat Herr mag. H. BEHRNTS JENSEN die Güte gehabt, die alten Aufschriften und Analysen wieder durchzuarbeiten, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

Kopenhagen, *Chemisches Laboratorium A der Technischen Hochschule, Abteilung für quantitative Analyse, 10. Oktober 1932.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1932.

Oxydation von Metallen unter dem Einfluß der Reibung

Von MAX FINK und ULRICH HOFMANN

M. FINK¹⁾ hat zuerst darauf hingewiesen, daß bei der rollenden Reibung von Stahlrollen aufeinander in Luft eine Oxydation der Rollenoberfläche stattfindet, die sowohl für die Größe des Reibungswertes wie für die Abnutzung metallischer Werkstoffe von großer Bedeutung ist. Eine Abnutzung der Rollen findet überhaupt nur durch die Oxydation statt — unter Bildung eines Eisenoxyde enthaltenden Staubes — denn Vergleichsversuche in reinem Stickstoff ergaben keinerlei Gewichtsverlust der Stahlrollen. Die Oxydation fand gleichermaßen auch bei Rollen aus nicht rostendem V2A-Stahl statt.

Diese „Reiboxydation“²⁾ konnten wir auch an den chemisch reinen Metallen — Eisen, Nickel und Kupfer³⁾ — beobachten.

Läßt man Rollen aus diesen Metallen in Luft bei Zimmertemperatur aufeinander abrollen, so bildet sich nach einiger Zeit — die von der Belastung der Rollen und dem Schlupf abhängig ist — ein Belag von Oxyden auf der Rollenauffläche, der die Lauffläche völlig überkleidet und schließlich als feiner Staub abfällt. In diesem Staub wurden nachgewiesen: bei Eisen Fe_3O_4 und Fe_2O_3 , bei Nickel NiO und wahrscheinlich höhere Oxyde, bei Kupfer Cu_2O und CuO . Die Oxydation erfolgte im Gegensatz zu den Rostvorgängen in vollkommen trockener Luft. Die Oxydation erfolgte nicht infolge einer Temperaturerhöhung, denn der Vorgang verlief in gleicher Weise an Eisenrollen, die unter flüssiger Luft liefen.

Die Bildung der Oxydschichten zeigt Ähnlichkeit mit der bei höherer Temperatur erfolgenden Bildung der Anlauffarben. Nach

¹⁾ M. FINK, Organ Fortschr. Eisenbahnwes. 84 (1929), 405.

²⁾ Der beobachtete Vorgang war zuerst mit „Walzoxydation“ bezeichnet worden. Die Benennung „Reiboxydation“ erfolgte auf Vorschlag von H. HANEMANN.

³⁾ Über die Oxydation an Kupfer vgl. M. FINK u. U. HOFMANN, Z. Metallkunde 24 (1932), 49.

G. TAMMANN¹⁾ ist bei dieser die Geschwindigkeit, mit der die Dicke der Oxydschicht wächst, stark temperaturabhängig, da sie durch die Diffusion des Sauerstoffs durch die Oxydschicht zu dem von ihr bedeckten Metall bedingt ist. Bei Zimmertemperatur würde eine gerade sichtbare Anlaufoxydschicht sich bei Eisen erst in $25 \cdot 10^{17}$ Jahren bilden. Bei der „Reiboxydation“ erfolgt dagegen die Bildung einer solchen Oxydschicht in wenigen Minuten. Die rollende Reibung beschleunigt also das Wachstum der Oxydschicht beträchtlich.

Wenn die „Reiboxydation“ analog der Bildung von Anlauffarben verläuft, könnte diese Beschleunigung dadurch bewirkt werden, daß die sich auf Fe, Ni, Cu auch bei Zimmertemperatur sehr schnell bildende monomolekulare Oxydschicht immer wieder durch die Reibung unter Freilegung des Metalls entfernt wird. Da aber auf den Laufflächen, bevor Oxydstaub abfällt, stets zuerst festhaftende Oxydschichten von über $200 \mu\mu$ Dicke²⁾ gebildet werden, wäre es wahrscheinlicher, daß die Beschleunigung dadurch erfolgt, daß die Durchlässigkeit der Oxydschicht für Sauerstoff durch die dauernde mechanische Beanspruchung bedeutend vergrößert wird.

Es ist aber auch möglich, daß die „Reiboxydation“ auf einer Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Metalles durch Verformung der jeweils in der Berührungsfläche der vollen Beanspruchung ausgesetzten Einzelkristalle beruht. Hierfür würde sprechen, daß die Oxydation offensichtlich ungleichmäßig in die Tiefe dringt, da wir in dem Oxydstaub stets durch die Röntgenanalyse freies Metall nachweisen konnten, das äußerlich völlig von Oxyd umgeben war, also in der Oxydschicht bei deren Bildung stehen geblieben war. Daß eine solche Verformung der in der Lauffläche liegenden Metallkristalle stattfindet, zeigt sich darin, daß beim Laufen der Rollen in Stickstoff die Laufflächen spiegelglatt wurden, ohne daß irgendeine Abnutzung stattfand.

Die mechanische Bedeutung dieser „Reiboxydation“ ist an anderer Stelle eingehend gewürdigt worden.³⁾ So ist z. B. bei Kupfer unter gleichen Bedingungen das Moment der rollenden Reibung in Luft achtmal so groß wie in Stickstoff; in Stickstoff erfolgt bei den untersuchten Metallen keine meßbare Abnutzung; die „Reiboxyda-

¹⁾ G. TAMMANN u. W. KÖSTER, Z. anorg. u. allg. Chem. **123** (1922), 196; E. SCHRÖDER u. G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **128** (1923), 179; G. TAMMANN u. G. SIEBEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 149 u. a. O.

²⁾ Die Oxydschichten werden stets so dick, daß sie die Eigenfarbe des Oxyds zeigen.

³⁾ M. FINK u. U. HOFMANN, Archiv f. d. Eisenhüttenwesen **6** (1932), 161.

tion“ scheint eine der wesentlichen Ursachen des „Dauerbruchs“ zu sein u. a. m.

Die chemische Bedeutung unserer Beobachtungen sehen wir darin, daß es gelingt, durch mechanische Beeinflussung Reaktionen zwischen Metallen und Gasen schon bei Zimmertemperatur rasch ablaufen zu lassen, die sonst erst bei erhöhter Temperatur meßbare Mengen von Reaktionsprodukten liefern.¹⁾

Seit der Veröffentlichung unserer ersten Untersuchung sind auch von anderer Seite ähnliche Beobachtungen einer wechselseitigen Beeinflussung mechanischer und chemischer Vorgänge mitgeteilt worden.²⁾ Wir glauben, daß man alle diese Beobachtungen gemeinsam betrachten darf als Beispiele einer „mechanischen Aktivierung chemischer Reaktionen“. Wir sind dabei, diese Vorgänge weiter zu untersuchen.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden an einer AMSLER-Abnutzungsmaschine durchgeführt. Die Rollen aus dem jeweils verwendeten Metall maßen 5 cm im Durchmesser bei 1 cm Breite. Es wurde mit 40—50 kg Anpreßdruck und mit einem kleinen Schlupf von 0,5—1% gearbeitet. Der Schlupf bewirkt aber nur eine Beschleunigung des Vorgangs infolge erhöhter Reibung.

Der Abnutzungsstaub von Eisen und Nickel sah unter dem Mikroskop vollkommen homogen aus. Er enthielt aber stets, wie die Röntgenanalysen zeigen, neben dem Oxyd noch freies Metall. Die Oxydation dringt wahrscheinlich an günstigen Stellen so rasch in die Tiefe, daß einzelne Metallteile unverändert in der Oxydschicht stehen bleiben und dann im weiteren Verlauf des Vorganges mit dem Oxyd zusammen entfernt werden.

Die Ausbeuten an abfallendem Abnutzungsstaub betrugen z. B. bei Eisenrollen 0,1—0,2 g nach 50000 Umdrehungen.

Zum Arbeiten unter Luftausschluß wurden die Rollen mit einer dichtschießenden Gaszelle³⁾ aus Gummi umgeben. Der Bombenstickstoff wurde über glühende Cu-Späne und durch drei mit feuchtem farblosen Phosphor gefüllte Absorptionstürme geleitet und schließlich mit Kalilauge gewaschen und mit Natronkalk getrocknet.

¹⁾ Zum Patent angemeldet.

²⁾ Vgl. W. GUERTLER, „Über Affinität und Schneidbarkeit“, Z. Metallkunde **24** (1932), 229; C. AGTE, Z. angew. Chemie **45** (1932), 658; L. T. ALEXANDER u. H. G. BYERS, Journ. chem. Education **9** (1932), 916; Chem. Zbl. **1932**, II, 190.

³⁾ FINK'sche Gaszelle DRP. 497521, 512762.

Beim Abrollen in Stickstoff liefen bei allen Metallen die Laufflächen, die vorher auf der Drehbank abgedreht waren, nach einiger Zeit spiegelnd glatt. Das Reibungsmoment sank daher auf sehr kleine Beträge. Es fiel kein Staub ab. Das Gewicht der Rollen blieb konstant. Ließ man Luft bzw. Sauerstoff Zutreten, so bildeten sich wieder die unten beschriebenen Oxydschichten; der Reibungswert stieg auf das Mehrfache des Wertes unter Stickstoff, bis schließlich oxydischer Abnutzungsstaub abfiel.

Versuche an Elektrolyteisen (von HERAEUS; $> 99,9\%$ Fe)

Beim Abrollen in Luft überzogen sich die Laufflächen der Rollen zunächst unter Erhöhung des Reibungsmomentes mit einem braunen Belag, der durch chemische Reaktionen auf den Rollen (Lösen in verdünnten Säuren und Kaliumtetraoxalat, Behandeln mit H_2S , Lösen des Sulfides in verdünnten Säuren usw.) als Fe_2O_3 identifiziert wurde.

Beim weiteren Abrollen fiel ein schwarzer feinpulveriger Staub ab, der unter dem Mikroskop einheitlich erschien und auch gleichmäßig vom Magneten angezogen wurde.

Die röntgenographische Untersuchung ergab bei der zeitlich ersten Probe die Interferenzen von $[Fe]$ und $[Fe_3O_4]$; bei späteren Proben $[Fe]$ und $[Fe_2O_3]$. $[FeO]$ war nie nachzuweisen.

Die chemische Analyse (wegen der kleinen verfügbaren Mengen einfach ausgeführt durch Lösen in verdünnter NO_3H und Verglühen zu Fe_2O_3) gab 78,8–82% Fe. Nitrid konnte nicht nachgewiesen werden. Der Staub enthielt also Eisen und Sauerstoff im Atomverhältnis $Fe : O = 1,06$ bis 1,3. Eine chemische Trennung der Oxyde war infolge der feinen Mengung unmöglich.

Der Staub besteht also aus einem dichten Gemenge von metallischem Eisen mit Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd, in dem der jeweils geringste Bestandteil sich röntgenographisch nicht mehr nachweisen läßt. Die Anwesenheit von $[FeO]$ ist gleichfalls möglich, aber nicht erwiesen.

Die Versuche hatten dasselbe Ergebnis, wenn sie in trockener Luft in der Gaszelle durchgeführt wurden. Die Luft war dazu durch zwei mit flüssiger Luft gekühlte U-Rohre geleitet worden, um alle Feuchtigkeit zu entfernen.

Das Ergebnis blieb unverändert, wenn die Rollen zur Kühlung während des Laufens fortwährend mit flüssiger Luft umspült wurden.

Versuche an chemisch reinem Nickel

(Ver. dtsh. Nickel-Werke, Schwerte; $> 99,2\%$ Ni)

Die Versuche an Reinnickel zeigten die gleichen Erscheinungen wie bei Eisen und Stahl. Mit den Anlauffarben und der Bildung einer Oxydschicht stieg das Reibungsmoment so hoch an, daß die Oxydationsprodukte hierdurch abgerieben wurden.

Der Abnutzungsstaub war ein feines schwarzes Pulver, das unter dem Mikroskop einheitlich erschien.

Die Röntgenanalyse gab bei allen Proben die Anwesenheit von $[Ni]$ und $[NiO]$.

Die chemische Analyse wurde wegen der kleinen verfügbaren Mengen einfach durch Lösen des Pulvers in verdünnter NO_3H und Verglühen zu NiO durchgeführt. Die Röntgenanalyse wie die Reduktion mit H_2 zu Ni ergab die Reinheit des Analysenproduktes. Zwei nacheinander abgenommene Proben enthielten 85% Ni und 80,8% Ni . Also ein Atomverhältnis $\text{Ni} : \text{O} = 1,55$ bzw. 1,15. Die schwarze Farbe des Abnutzungsstaubes ließ die Beimengung von höheren Ni-Oxyden vermuten. Darauf deutete auch, daß der Abnutzungsstaub mit Barytwasser versetzte Permanganatlösung beim Erwärmen entfärbte.¹⁾

Der Abnutzungsstaub besteht also aus Nickel und Nickeloxydul, dem vermutlich noch höhere Nickeloxyde beigemischt sind. Der Sauerstoffgehalt des Abnutzungsstaubes steigt mit der Versuchsdauer an.

Über die Versuche an Elektrolytkupfer vgl. unsere frühere Veröffentlichung.²⁾

Bei den Abnutzungsstauben aller untersuchten Metalle zeigte die Röntgenuntersuchung, daß die Interferenzlinien der Oxyde unschärfer waren als die des im Staub enthaltenen Metalles. Es ist darum zu vermuten, daß die Oxydkristalle bedeutend kleiner sind als die Metallkristalle, aus denen sie gebildet werden.

Zusammenfassung

An den chemisch reinen Metallen Eisen, Nickel, Kupfer wird unter dem Einfluß der rollenden Reibung in trockener Luft bei Zimmertemperatur die Bildung von Oxyden beobachtet.

Diese „Reiboxydation“ ist für den mechanischen Vorgang von großer Bedeutung. Ihre chemische Bedeutung liegt in der außerordentlichen Beschleunigung der Oxydation, die sonst erst bei erhöhter Temperatur sichtbare Mengen von Reaktionsprodukten liefert. Es ist möglich, daß der „Reiboxydation“ eine mechanische Aktivierung der chemischen Reaktionen zugrunde liegt.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, die die Abnutzungsmaschine zur Verfügung stellte, sprechen wir unseren besten Dank aus.

Ebenso Herrn Prof. Dr.-Ing. F. RÖTSCHER, in dessen Laboratorium die mechanischen Untersuchungen ausgeführt wurden.

Zu besonderem Danke sind wir Herrn Prof. Dr.-Ing. H. HANEMANN für die Herbeiführung der Zusammenarbeit verpflichtet.

¹⁾ Vgl. GMELIN-KRAUT, Handbuch d. anorg. Chemie 7. Aufl. 5 (1909), 51.

²⁾ Vgl. Fußnote 3 S. 100.

Aachen, Laboratorium für mechanische Technologie der Technischen Hochschule.

Berlin, Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1932.

Magnetische Untersuchungen an den Oxyden des Chroms

VON WERNER H. ALBRECHT UND EDGAR WEDEKIND

Bei der Wiederholung der Versuche auf breiter Grundlage, die seiner Zeit zur Aufstellung der Regel¹⁾ geführt hatten, daß die Hydroxyde der amphoteren Metalle eine höhere Magnetisierbarkeit haben als die zugehörigen Oxyde, haben wir beim Chrom die Beobachtung gemacht, daß je nach der Darstellungsweise des Hydrates das jeweils gewonnene Oxyd Werte für die Suszeptibilität lieferte, die untereinander außerhalb der Fehlergrenze liegende Unterschiede zeigten. Diese Untersuchungen sind im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben. Im Anschluß daran werden im zweiten Teil einige vorläufige Beobachtungen über das magnetische Verhalten von Chromoxyden anderer Wertigkeitsstufen mitgeteilt.

I. Chrom-III-oxyd

Als Ausgangsmaterial standen folgende Oxydhydrate zur Verfügung:²⁾

1. Hydrate, dargestellt durch Zersetzung von Chromiäthylat mit Wasser nach THIESSEN.³⁾

2. Hydrate, dargestellt durch Fällung einer 10%igen Chromalaunlösung mit 10%igem Ammoniakwasser und anschließender Dialyse im Schnelldialysator.

3. Hydrate, dargestellt durch Reduktion von wäßriger Chromsäure mit Hydrazinhydrat nach der Vorschrift von SIMON.⁴⁾

Aus diesen Präparaten wurden die Oxyde durch etwa 2stündiges Erhitzen im elektrischen Ofen auf etwa 750° gewonnen. Zum Vergleich standen von Herrn Prof. HÜTTIG durch Glühen von Chrom-3-

¹⁾ Vgl. P. HAUSKNECHT, Magnetochemische Untersuchungen, Dissertation Straßburg 1913 und E. WEDEKIND u. W. ALBRECHT, Ber. 59 (1926), 1726.

²⁾ Über den Magnetismus der Hydrate wird in Kürze von dem einen von uns (WEDEKIND) berichtet werden.

³⁾ P. A. THIESSEN u. B. KANDELAKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 182 (1929), 425.

⁴⁾ A. SIMON, O. FISCHER u. TH. SCHMIDT, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 107.

oxydhydraten vor dem Teclubrenner gewonnene und gemessene Oxyde zur Verfügung; diese Hydrate waren aus Chrom-3-salzen durch Fällung mit Ammoniak hergestellt. Die Oxyde wurden von uns erneut gemessen.

Die Bestimmungen wurden in der von dem einen von uns (WEDEKIND) beschriebenen magnetischen Mikrowaage durchgeführt.¹⁾ Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur wurde eine nach den Angaben von S. AHARONI und F. SIMON gebaute Meßeinrichtung benutzt.²⁾ Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

| Darstellungsweise | $\chi \cdot 10^6$ | | |
|-----------------------|------------------------|---------------------|--------------------|
| 1. Aus Thiessenhydrat | a) | 19,5*) | |
| | b) | 19,3 | |
| | c) | 20,4 | |
| | d) | 17,6 | |
| 2. Aus Chromalaun | a) | 28,0*) | |
| | b) | 27,5 | |
| 3. Aus Chromsäure | a) | 35,8 | |
| | b) | 31,8 | |
| | c) | 31,3 | |
| | d) | 32,2*) | |
| 4. Oxyde von HÜTTIG | von HÜTTIG gemessen | eigene Messungen | |
| | a) | 54,4 ³⁾ | 37,2 ³⁾ |
| | | 52,2 ⁴⁾ | 35,9 ⁴⁾ |
| | b) | 29,5 | 34,9 |
| | c) | 32,8 | 28,2 |
| | d) | 29,5 | 29,6 |
| | e) | 30,2 | 28,0 |

Sämtliche Präparate mit Ausnahme von 4a zeigen keine Abhängigkeit der Suszeptibilität bei einer Variation der Feldstärke im Verhältnis 1 : 2. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierbarkeit wurde nur an den mit *) bezeichneten Präparaten gemessen.

Die Suszeptibilitäten aller Präparate waren in dem untersuchten Temperaturgebiet (-75^0 bis $+110^0$) konstant, nur bei 3d zeigte

¹⁾ E. WEDEKIND, Eine neue magnetische Mikrowaage. Z. angew. Chemie 41 (1928), 771.

²⁾ S. AHARONI u. F. SIMON, Z. phys. Chem. 4 (1929), 175. Über die vorgenommenen Änderungen und sonstigen Erfahrungen mit dieser Apparatur wird W. H. ALBRECHT im Rahmen einer anderen Untersuchung berichten.

³⁾ Bei 0,5 Amp. gemessen.

⁴⁾ Bei 1,0 Amp. gemessen.

sich unterhalb $+20^{\circ}$ mit sinkender Temperatur eine Zunahme der Suszeptibilität. Aus der Unabhängigkeit von χ mit T^0 geht hervor, daß man bei den angeführten Cr_2O_3 -Präparaten nicht von einem Ionenmagnetismus sprechen kann. Das CURIE-WEISS'sche Gesetz ist nicht erfüllt, so daß die Berechnung von Magnetonenzahlen nicht zulässig ist.

Auffällig ist die starke Verschiedenheit der gefundenen χ -Werte der einzelnen Gruppen, während sie innerhalb der Gruppen praktisch konstant sind. Doch zeigen die unter 2. und 4. angeführten Präparate den gleichen Magnetismus mit Ausnahme von 4a), auf das weiter unten zurückzukommen ist. Nimmt man einen Mittelwert aus den 6 angeführten Messungen, so wäre für die Suszeptibilität für solche Cr_2O_3 -Präparate, gewonnen durch Verglühen von Hydraten, die aus Chrom-3-salzen mit Ammoniak gefällt wurden, der Wert von $\chi \cdot 10^6 = 30 \pm 3$ als weitgehend gesichert anzunehmen, denn die Präparate stammen aus verschiedenen Chromsalzen und sind in verschiedenen Laboratorien dargestellt und gemessen worden.

Überraschenderweise sind die unter 1. beschriebenen Präparate bedeutend schwächer magnetisch, als die unter 2. und 4. angeführten. Diese Tatsache ist vielleicht durch die besondere Reinheit derselben zu erklären, denn es ist bekanntlich unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich, aus Chromsalz gefällte Hydrate vollständig frei von Elektrolyten zu bekommen, während dies nach der Methode von THIESSEN (l. c.) durchaus der Fall ist. Dann wäre also der niedere Wert von $\chi \cdot 10^6 = 19 \pm 1$ als der wahre Wert für reines Cr_2O_3 zu bezeichnen und es wäre noch zu erklären, warum die aus Chromsalzen gefällten Präparate einen höheren Wert besitzen.

Es ist bekannt, daß oft die Suszeptibilität bei solchen Verbindungen erhöht ist, in welchen das zugrunde liegende Metall in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftritt. Da nun diejenigen Chromoxyde den höchsten Magnetismus zeigen, die durch Reduktion von Chromsäure mit Hydrazinhydrat hergestellt wurden, lag die Vermutung nahe, daß in ihnen die Reduktion nicht genau zu der dreiwertigen Stufe geführt hat. Dabei ist an sich sowohl eine höhere als auch eine niedrigere Wertigkeitsstufe möglich, obwohl weder aus den analytischen¹⁾ noch aus den physikalischen Daten²⁾ eine solche

¹⁾ Vgl. A. SIMON, l. c.

²⁾ V. WARTENBERG u. AOYAMA [Z. Elektrochem. **33** (1927), 145] haben den O_2 -Druck von Cr_2O_3 bestimmt, derselbe ist bei 1200° noch von der Größenordnung 10^{-20} .

Annahme berechtigt erscheint. Wir haben trotzdem eine Reduktion des Cr_2O_3 mit Wasserstoff vorgenommen und tatsächlich einen Effekt festgestellt. Die Ergebnisse sind aus nachstehender Tabelle zu sehen.

Tabelle 2

| Temp. | Medium | Dauer in Stdn. | $\chi \cdot 10^6$ ¹⁾ | Temp. | Medium | Dauer in Stdn. | $\chi \cdot 10^6$ ¹⁾ |
|-------|--------------|-------------------|---------------------------------|-------|--------------|-------------------|---------------------------------|
| 810 | O_2 | 1 | 31,0 | 1200 | H_2 | 4 | 171,0 ²⁾ |
| 760 | H_2 | 1 | 40,0 | | | | 156,0 ³⁾ |
| 760 | Luft | 1 | 32,0 | 1200 | H_2 | 3 | 431 ²⁾ |
| 1000 | | 3 | 30,0 | | | | 416 ³⁾ |
| 1000 | H_2 | 4 $\frac{1}{2}$ | 59,0 | 1200 | O_2 | 1 | 37,7 ²⁾ |
| | | | | | | | 34,1 ³⁾ |

Es handelt sich bei den Angaben in der Tabelle 2 immer um dasselbe Präparat. Das Erhitzen erfolgte in einem elektrischen Platinwiderstandsofen in der jeweils angegebenen Atmosphäre. Die Substanz befand sich in einem sorgfältig in konzentrierter Salzsäure ausgekochten und ausgeglühten Porzellanschiffchen, welches sich in einem Hartporzellanrohr befand. Die Farbe des Oxydes änderte sich während des Versuches nicht. Nach jedem Erhitzen wurde der Ofen abgestellt und nach dem Abkühlen das Oxyd magnetisch gemessen. Auf eine Feststellung einer eventuellen Gewichtsabnahme wurde verzichtet, da der zu erwartende Effekt zu gering war.

Jedenfalls geht aus den in der Tabelle 2 angeführten Zahlen deutlich hervor, daß das Glühen im Wasserstoffstrom zu einer sehr deutlichen Erhöhung der Suszeptibilität führt. Eigentümlich ist, daß eine Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke erst bei höheren Suszeptibilitäten auftritt; wird wieder im Sauerstoffstrom erhitzt, so sinkt die Suszeptibilität wieder fast auf den ursprünglichen Wert; trotzdem bleibt die Abhängigkeit von der Feldstärke bestehen.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich jetzt auch der anormale Wert der Tabelle 1 unter 4a) erklären. Es ist dann anzunehmen, daß beim Glühen vor dem Teclubrenner nach HÜTTIG durch reduzierende Gase eine oberflächliche Reduktion des Oxyds erfolgte, dadurch stieg die Suszeptibilität und wurde gleichzeitig abhängig von der Feldstärke. Weiterhin spricht dafür die Beobachtung, daß die nach

¹⁾ Die Messungen wurden für zwei verschiedene Feldstärken durchgeführt.

²⁾ Bei 0,5 Amp. gemessen.

³⁾ Bei 1,0 Amp. gemessen.

etwa 12 Monaten erfolgte erneute Bestimmung der Suszeptibilität einen niedrigeren Wert ergab, als vorher, in der Zwischenzeit war eben eine langsame Reoxydation eingetreten.

II. Oxyde anderer Wertigkeit

Es schien nun von großem Interesse, eine Reihe weiterer Chromoxyde zu untersuchen, von denen man auf Grund ihrer Farbe, ihrer Darstellungsweise und ihrer Zusammensetzung annehmen konnte, daß in ihnen das Chrom mit verschiedenen Wertigkeiten auftritt.

Vor einiger Zeit haben SIMON und SCHMIDT¹⁾ eine sehr eingehende Untersuchung solcher Oxyde gebracht. Herr Professor SIMON hat uns liebenswürdigerweise eine Serie seiner Präparate zu Messungen überlassen. Auch haben wir nach seinen Angaben alle Präparate selbst hergestellt. Die Ergebnisse unserer Messungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

| Zusammensetzung | Darstellung | Nr. | Abhängig von | | $\chi \cdot 10^6$ ber. | $\chi \cdot 10^6$ beob. |
|---|--|-----|--------------|-------|------------------------|-------------------------|
| | | | Feldst. | Temp. | | |
| Cr_5O_{13} ($3\text{CrO}_3 \cdot 2\text{CrO}_2$?) | aus CrO_3 durch Erhitzen im Vakuum auf 270° | 1 | nein | ja | 15 ³⁾ | 17,3 ⁴⁾ |
| | | 2 | „ | „ | 15 ³⁾ | 17,0 |
| Cr_5O_{12} ($2\text{CrO}_3 \cdot 3\text{CrO}_2$?) | aus CrO_3 durch Erhitzen im Vakuum bei 370° | 1 | ja | ja | 23 ⁵⁾ | 51 |
| | | 2 | „ | „ | 23 ⁵⁾ | 35 |
| CrO_2 | aus Cr_2O_3 -Hydrat durch Oxydation im O_2 -Strom bei 150° | 1 | nein | ja | 40 | 36 ⁴⁾ |
| | | 2 | „ | „ | 40 | 35 |
| | | 3 | „ | „ | 40 | 38 |
| $\text{Cr}_8\text{O}_{15} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{CrO}_2$?) | durch Reduktion von wäßriger verd. CrO_3 mit Alkohol | 1 | nein | ja | 42 ⁶⁾ | 39 ⁷⁾ |
| | | 2 | „ | „ | 42 ⁶⁾ | 37 ⁷⁾ |
| Cr_2O_3 schwarz | aus Cr_8O_{15} im Vakuum bei 600° | 1 | nein | ja | ? | 39 ⁴⁾ |
| Cr_2O_3 grün | aus Cr_2O_3 schwarz durch Erhitzen auf 800° | 1 | ja | nein | — | 40 ⁸⁾ |

¹⁾ A. SIMON u. TH. SCHMIDT, Z. anorg. u. allg. Chem. **153** (1926), 191.

²⁾ Berechnet nach der Formel: $p = 7,6 \sqrt{\chi_{\text{mol}} \cdot 10^{-3}}$ (p = Magnetonenzahl) (vgl. E. C. STONER, „Magnetism and Atomic Structure“, S. 328) unter der Annahme: 0 Magnetonen für Cr^{+6} ; 14,1 für Cr^{+4} und 19 für Cr^{+3} .

³⁾ Berechnet für $3\text{CrO}_3 \cdot 2\text{CrO}_2$.

⁴⁾ $1/\chi$ linear abhängig von T° zwischen -78° und $+110^\circ$.

⁵⁾ Berechnet für $2\text{CrO}_3 \cdot 3\text{CrO}_2$.

⁶⁾ Berechnet für $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{CrO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

⁷⁾ Die lineare Abhängigkeit von $1/\chi$ gegen T° ist nur zwischen -78° und $+20^\circ$ vorhanden.

⁸⁾ Für maximal ungefähr 900 Gauss.

Wir möchten zur Zeit darauf verzichten, theoretische Schlußfolgerungen über den inneren Aufbau der in der Tabelle 3 beschriebenen Chromoxyde zu ziehen, da das gebrachte Material hierzu noch erweitert werden müßte. Vor allen Dingen wäre es notwendig, eine genaue Analyse der Kristallstruktur dieser Oxyde durchzuführen. Dieser stehen jedoch große Hindernisse entgegen, da diese Oxyde sehr schlecht kristallisieren und nur wenige und stark verbreiterte Interferenzen im Pulverdiagramm geben. Immerhin läßt sich Folgendes sagen:

Bei der Zersetzung von wasserfreiem CrO_3 durch Erhitzen im Vakuum erhält man je nach der Temperatur, bei der die Zersetzung durchgeführt wird, Cr_5O_{13} bzw. Cr_5O_{12} . Das erstere ist weniger magnetisch als Cr_5O_{12} , während das letztere Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke zeigt. Führt man nun die Zersetzung des CrO_3 statt im Vakuum in Luft aus, so ist zwar bei der gleichen Zersetzungstemperatur die analytische Zusammensetzung der Präparate praktisch nicht verschieden von der der Vakuumpräparate, wohl aber der Magnetismus. Die Suszeptibilitäten liegen bedeutend höher, als bei den Vakuumpräparaten, ihre Werte schwanken stark von Präparat zu Präparat, ohne erkennbare äußere Ursache, so daß häufig die Präparate in der magnetischen Waage nicht gemessen werden konnten, da das Meßröhrchen an die Pole des Magneten herangezogen wurde. Auch zeigen die Präparate deutlichen Ferromagnetismus. Es scheinen also bei dem Abbau des CrO_3 zwei Reaktionen nebeneinander zu verlaufen, einmal die Bildung eines paramagnetischen Verbindungstypus, zu dem die beiden im Vakuum erhaltenen Oxyde Cr_5O_{13} und Cr_5O_{12} gehören und ferner Verbindungen von quantitativ derselben oder ähnlicher Zusammensetzung, die aber ferromagnetische Eigenschaften haben und wohl im Zusammenhang mit dem bekannten ferromagnetischen Cr_5O_9 (WÖHLER'sches Oxyd) stehen. Die paramagnetischen Verbindungen befolgen das WEISS'sche Gesetz, eine Feldstärkeabhängigkeit zeigt nur das Cr_5O_{12} , diese ist aber gering und vielleicht auf eine Beimengung eines der ferromagnetischen Stoffe zurückzuführen, die man beim Abbau des CrO_3 an der Luft bekommt. Infolgedessen sind Betrachtungen über die Konstitution des Cr_5O_{12} auf Grund des magnetischen Verhaltens nicht möglich.

Nimmt man für Cr_5O_{13} die Konstitution $3\text{CrO}_3 \cdot 2\text{CrO}_2$ an und berechnet unter dieser Voraussetzung die Suszeptibilität unter der

Annahme von Ionenmagnetismus¹⁾, so erhält man $\chi = 15 \cdot 10^{-6}$, was mit dem gefundenen Wert leidlich übereinstimmt. Der für das CrO_2 gemessene Wert für die Suszeptibilität ist mit der Annahme von Cr^{4+} verträglich ist. Für $\text{Cr}_8\text{O}_{15} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ läßt der gefundene Wert für den Magnetismus die Auffassung zu, daß dieselbe die Konstitution $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{CrO}_2, 11\text{H}_2\text{O}$ hat. Eine besondere Stellung nimmt das schwarze Cr_2O_3 ein, welches beim Erhitzen von $\text{Cr}_8\text{O}_{15} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ im Vakuum auf 600° entsteht. Dieses Präparat zeigt Ionenmagnetismus, doch ist die Magnetonenzahl nicht mit der dreiwertigen Valenzstufe des Chroms in Einklang zu bringen. Sie stimmt aber sehr weitgehend überein mit der des Ausgangsmaterials und entspricht vierwertigem Chrom, was zur Zeit nicht erklärbar ist. Es ist aber beachtenswert, daß bei allen rein paramagnetischen Verbindungen Cr_5O_{13} , CrO_2 , $\text{Cr}_8\text{O}_{15} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{schwarz}$ die vierwertige Valenzstufe des Chroms auftritt. In allen Fällen würde erst eine Strukturanalyse in Verbindung mit weiteren magnetischen Messungen eine Klärung des Aufbaus der Verbindungen erwarten lassen. Sehr überraschend ist die Tatsache, daß durch Erhitzen des schwarzen Cr_2O_3 ein grünes ferromagnetisches Cr_2O_3 entsteht.

Zusammenfassung

Es wurde eine Reihe von Oxyden des Chroms magnetisch untersucht.

1. Reines Cr_2O_3 , durch Verglühen von Chromoxydhydrat aus Chromäthylat nach THIESSEN hergestellt, hat eine Suszeptibilität von $\chi \cdot 10^6 = 19 \pm 1$.

2. Cr_2O_3 , dargestellt durch Verglühen von Hydraten, die durch Fällung mit Ammoniak aus Chromsalzen gewonnen wurden, hat eine Suszeptibilität von $\chi \cdot 10^6 = 30 \pm 3$.

3. Weder das unter 1. noch das unter 2. beschriebene Oxyd zeigt Abhängigkeit des Magnetismus von der Feldstärke oder der Temperatur.

4. Es gelingt durch Glühen von Cr_2O_3 im Wasserstoffstrom bei höherer Temperatur ($800\text{--}1200^\circ$) Präparate mit stark erhöhter Suszeptibilität und ferromagnetischen Eigenschaften zu gewinnen, die

¹⁾ Über die für die verschiedenen Ionen des Cr angenommenen Magnetonenwerte vgl. Anmerkung 2 zur Tabelle 3 auf S. 109.

beim nachfolgenden Glühen in Sauerstoff bei derselben Temperatur wieder nahezu auf den alten Wert zurückgehen, aber geringe Abhängigkeit von der Feldstärke behalten.

5. Es werden eine Reihe von vorläufigen Messungen beschrieben, die an Oxyden verschiedener Wertigkeitsstufen des Chroms ausgeführt wurden.

Herrn Prof. Dr. G. F. HÜTTIG-Prag, Herrn Prof. Dr. A. SIMON-Dresden und Herrn Prof. Dr. P. A. THIESSEN-Göttingen danken wir auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung einer Reihe von Präparaten.

Hannöversch-Münden, *Chemisches Institut der Forstlichen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1932.